

541, 745

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063159 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 213/22, 215/04,
219/02, 239/26, 241/42, 251/24, 253/06, 401/04, 471/04,
487/04, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012322

(22) 国際出願日: 2003年9月26日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-004139 2003年1月10日 (10.01.2003) JP
特願2003-005184 2003年1月14日 (14.01.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];
〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 弘志
(YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県
袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県
袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 池田
秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県
袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 窪田 峰
行 (KUBOTA, Mineyuki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県
袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 河村 昌宏
(KAWAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県
袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号ブ
リヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NITROGENOUS HETEROCYCLIC DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A nitrogenous heterocyclic derivative of a specific structure; a material for organic electroluminescent elements which comprises the nitrogenous heterocyclic derivative; and an organic electroluminescent element comprising a negative electrode, a positive electrode, and sandwiched therebetween one or more thin organic layers comprising a luminescent layer, wherein at least one of the thin organic layers consists of the nitrogenous heterocyclic derivative alone or contains the nitrogenous heterocyclic derivative as a component of a mixture. The organic electroluminescent element can have a higher luminance and a higher luminescent efficiency and have a longer life due to improved electrode adhesion.

(57) 要約: 特定構造の含窒素複素環誘導体、該含窒素複素環誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が達成できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

WO 2004/063159 A1

明 細 書

含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、新規な含窒素複素環誘導体、それを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということがある）に関する。さらに詳しくは、有機EL素子の構成成分として有用な含窒素複素環誘導体、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、低電圧でありながら高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機EL素子に関する。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters), 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子

輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

従来、有機EL素子に電子注入／輸送層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。この場合、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの、発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機化合物層との剥離が発生したり、有機化合物層と電極が結晶化し、白濁化して発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。

ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物等の含窒素複素環化合物を有機EL素子の構成成分として用いた例として、米国特許第5,077,142号明細書に記載された2,3,5,6-テトラフェニルピラジン、2,3,4-トリフェニルキノリン、2,3-ジフェニルキノキサリンがある。しかしながら、これらの化合物は融点が低いために、有機EL素子のアモルファス薄膜層として使用しても、直ぐに結晶化が起こり、殆ど発光しなくなるなど、好ましくない事態を招来するという欠点があった。また、通電により、前記した剥離が発生し、寿命が短くなるという欠点があった。

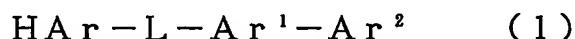
また、特開2001-6877号公報には、含窒素複素環化合物を用いた青色発光素子が開示され、特開2001-35664号公報には、含窒素複素環化合物を発光材料又は正孔注入輸送材料として用いた有機EL素子が開示されている。特開2001-6877号公報の発明は、430～480nmにピーク波長をもつ青色発光が得られ、特開2001-35664号公報の発明は、含窒素複素環化合物を正孔注入材料として用いた場合、電圧6Vで発光輝度500cd/m²程度、発光材料として用いた場合、電圧12Vで発光輝度2300cd/m²程度の発光が得られるが、電圧が高すぎて実用性能に劣り、さらに低電圧で、高い発光効率を有する有機EL素子が求められていた。

発明の開示

本発明は、有機EL素子の構成成分として有用な新規な含窒素複素環誘導体を提供し、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が達成できる有機EL素子を提供することを目的とする。

本発明らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する含窒素複素環誘導体が新規な化合物であって、この化合物を有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層（特に、電子注入層）に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長寿命化が達成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、一般式（1）、（1'）～（3'）のいずれかで表される含窒素複素環誘導体を提供する。

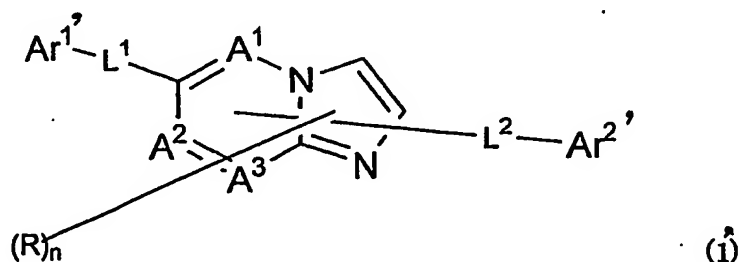


（式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、

Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、

Ar²は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である）

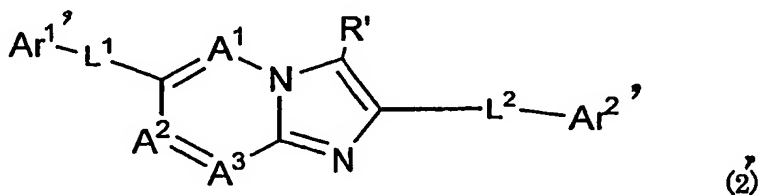


(式中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{2'}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、 n は 0～5 の整数であり、 n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なってもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。)



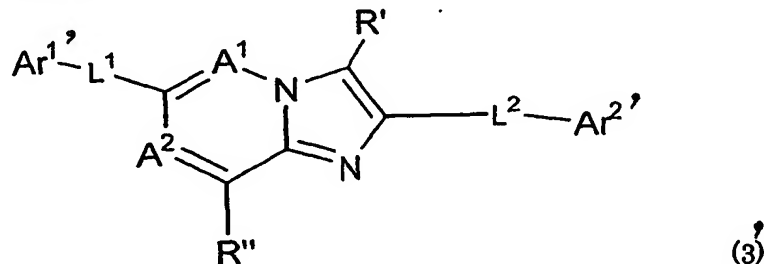
(式中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{2'}$ は、水素原

子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R' は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。)



(式中、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{2'}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテ

ロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、 R' 及び R'' は同一でも異なってもよい。）

また、本発明は、前記含窒素複素環誘導体からなる有機 EL 素子用材料を提供する。

さらに、本発明は、一对の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも 1 層の有機化合物層を有する有機 EL 素子であって、上記本発明の含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも 1 層に含有する有機 EL 素子を提供する。

発明を実施するための最良の形態

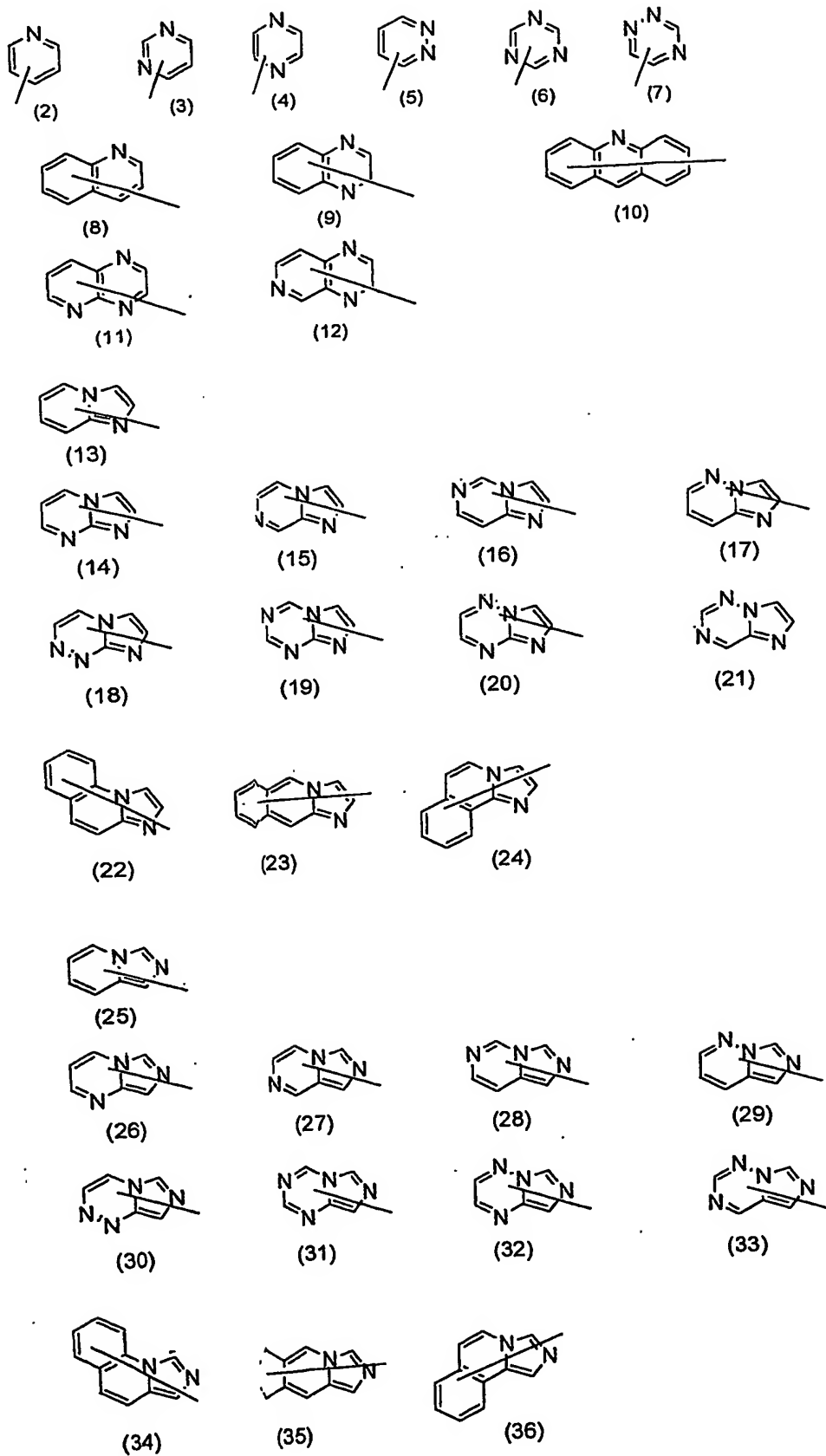
本発明の含窒素複素環誘導体（以下、本発明化合物ということがある）は、前記一般式（1）、（1'）～（3'）のいずれかで表される。

まず、本発明の一般式（1）で表される含窒素複素環誘導体について説明する。

一般式（1）において、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数 3～40 の含窒素複素環基である。炭素数 3～40 の含窒素複素環基としては、特に制限はなく、少なくとも 1 個の窒素原子を環の構成元素として含有する環式基であればよく、単環式基であってもよいし、複数の環が縮合した多環式基であってもよい。例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、アクリジン、イミダゾ[1, 2-a]ピリジン、イミダゾ

[1, 2-a] ピリミジン等が挙げられる。含窒素複素環基の置換基としては、後述する Ar^1 における $R^1 \sim R^{102}$ に相当する基が挙げられる。

HA_r は、一般式 (2) ~ (36)



からなる群から選択されることが好ましい。一般式(2)～(36)において、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

上記一般式(8)～(36)において、HArとLとの結合位置を示す実線が、それぞれの多員環を構成する全ての環を貫いて描かれているが、これは、HArとLとの結合位置が、HArの多員環のいずれの位置であってもよいことを意味する。

炭素数6～60のアリール基としては、炭素数6～40のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がさらに好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナфтаセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリル基、トープチルフェニル基、(2-フェニルプロピル)フェニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレンからなる1価の基、パーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロアントリル基、パーフルオロビフェニル基、9-フェニルアントラセンからなる1価の基、9-(1'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、9-(2'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、6-フェニルクリセンからなる1価の基、9-[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]アントラセンからなる1価の基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、9-(10-フェニル)アントリル基、9-[10-(1'-ナフチル)]アントリル基、9-[10-(2'-ナフチル)]アントリル基等が好ましい。

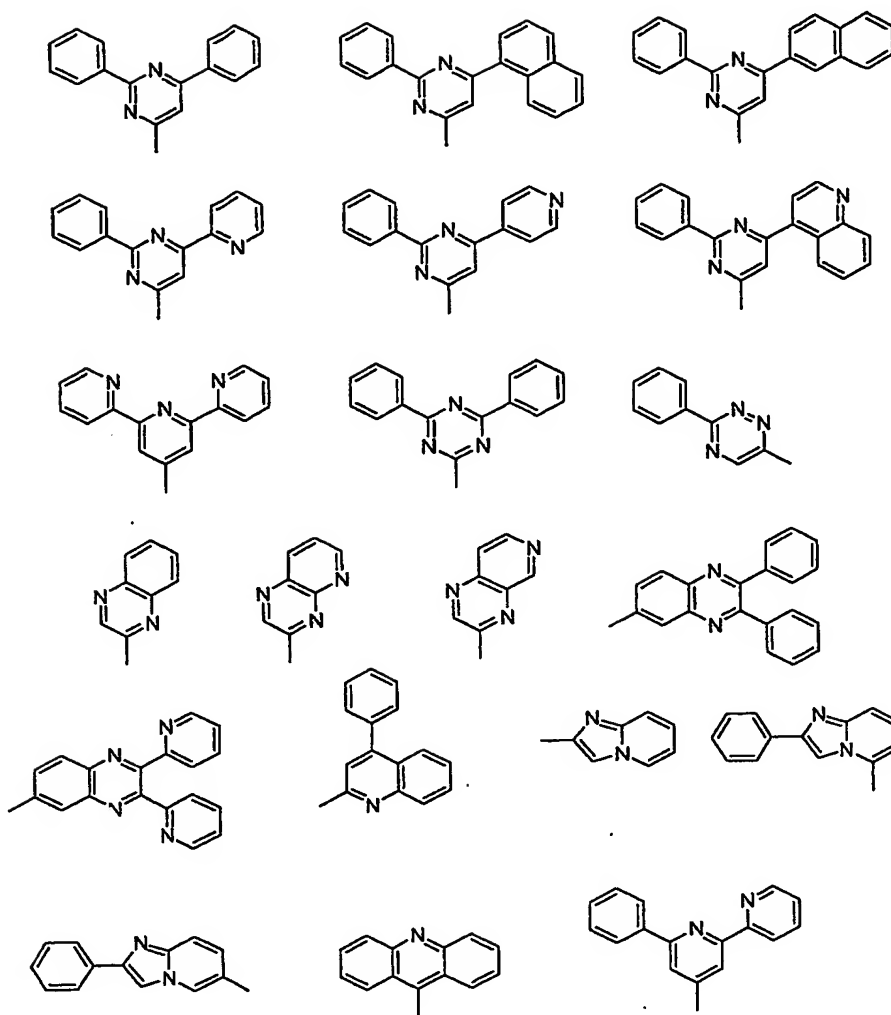
炭素数3～60のヘテロアリール基としては、炭素数3～40のヘテロアリール基が好ましく、炭素数3～20のヘテロアリール基がさらに好ましく、具体的

には、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基等が挙げられ、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基が好ましい。

炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

また、HArは、



からなる群から選択されることがより好ましい。

一般式(1)において、Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。

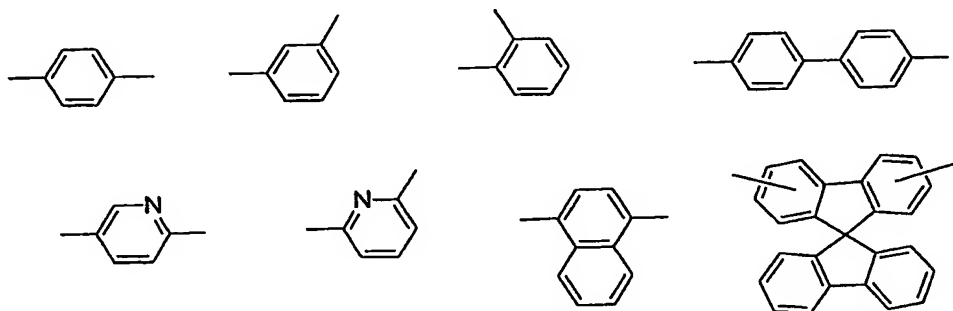
炭素数6～60のアリーレン基としては、炭素数6～40のアリーレン基が好ましく、炭素数6～20のアリーレン基がさらに好ましく、具体的には、前記結合基について説明したアリール基から水素原子1個を除去して形成される2価の基が挙げられる。

炭素数3～60のヘテロアリーレン基は、炭素数3～40のヘテロアリーレン

基が好ましく、炭素数 3 ～ 20 のヘテロアリーレン基がさらに好ましく、具体的には、前記結合基について説明したヘテロアリール基から水素原子 1 個を除去して形成される 2 価の基が挙げられる。

上記炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基又は炭素数 6 ～ 60 のヘテロアリーレン基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 40 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 40 のヘテロアリール基等が挙げられる。

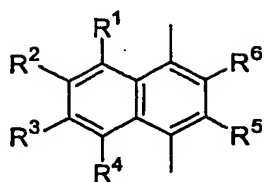
また、L は、



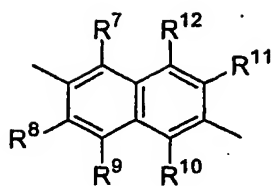
からなる群から選択されると好ましい。

一般式 (1) において、Ar' は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 の 2 価の芳香族炭化水素基である。炭素数 6 ～ 60 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ～ 40 のものが好ましく、炭素数 6 ～ 20 のものがさらに好ましく、具体的には、前記 HAr のアリール基の具体例からさらに水素原子を除き 2 価の基としたものが挙げられる。

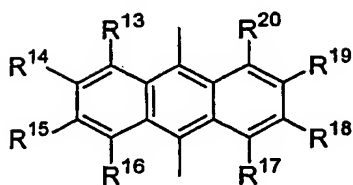
特に好ましい Ar' としては、下記一般式 (43) ～ (54) のいずれかで表されるものである。



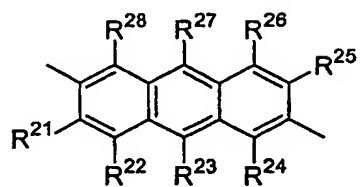
(43)



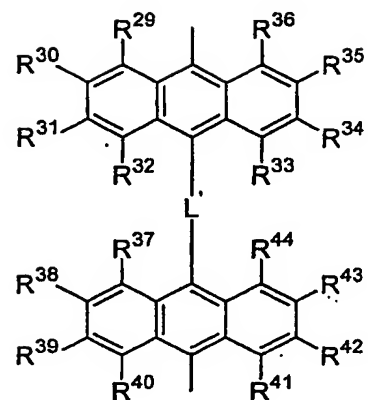
(44)



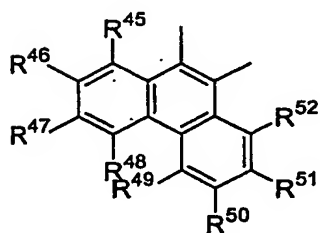
(45)



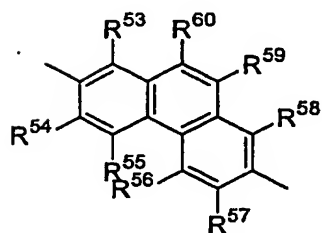
(46)



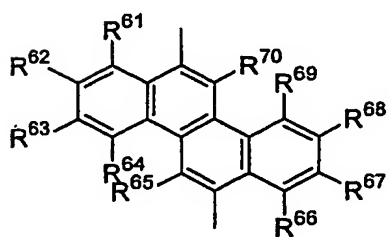
(47)



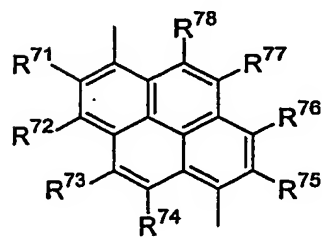
(48)



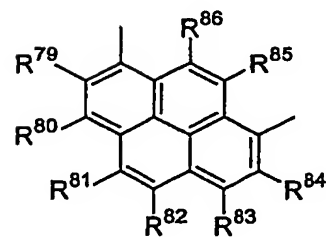
(49)



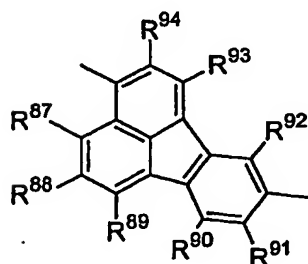
(50)



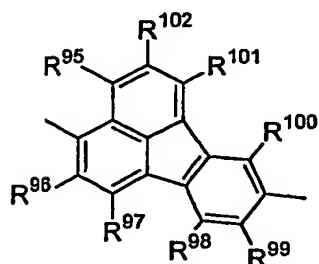
(51)



(52)



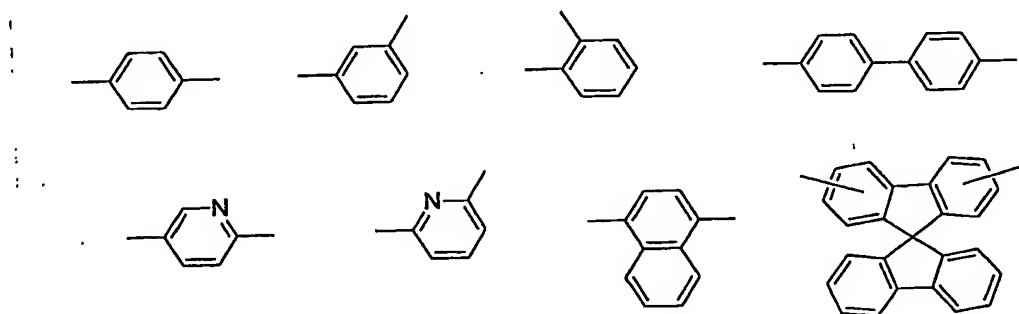
(53)



(54)

式中、 $R^1 \sim R^{102}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 12～80 のジアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3～40 のヘテロアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 18～120 のジアリールアミノアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

L^1 は、単結合、又は



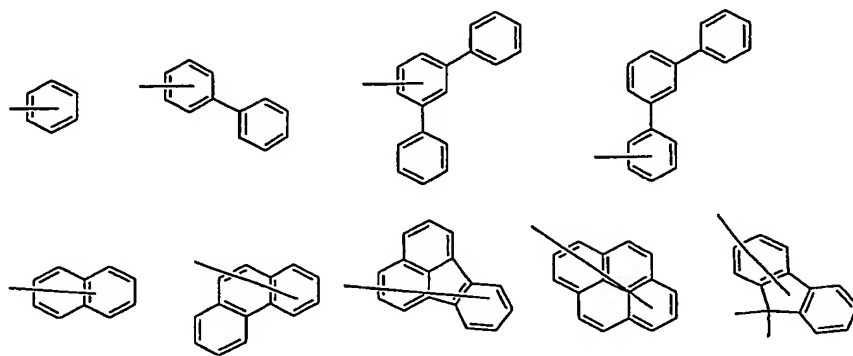
からなる群から選択される基である。

一般式 (1) において、 Ar^2 は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基である。

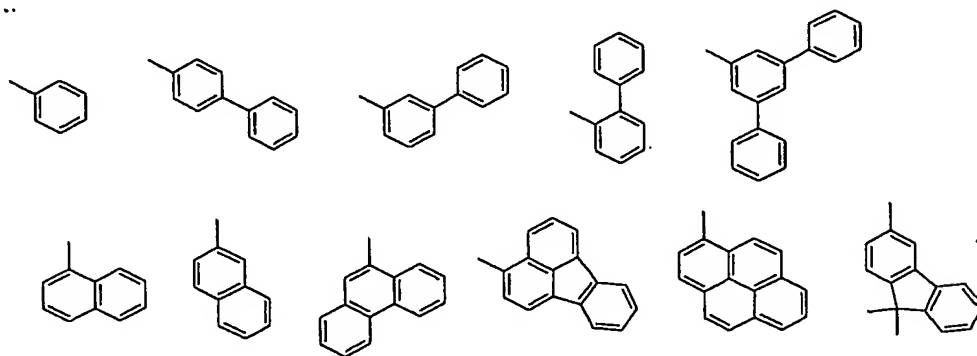
炭素数 6～60 のアリール基及び炭素数 3～60 のヘテロアリール基としては、上記結合基について説明したものと同様であり、これらの基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～40 のヘテロアリール基等が挙げられ、好ましい置換基は、炭素数 1～6 のアルキル基である。上記炭

素数 6 ～ 60 のアリーレン基又は炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリーレン基は、無置換であることが好ましい。

また、 Ar^2 は、



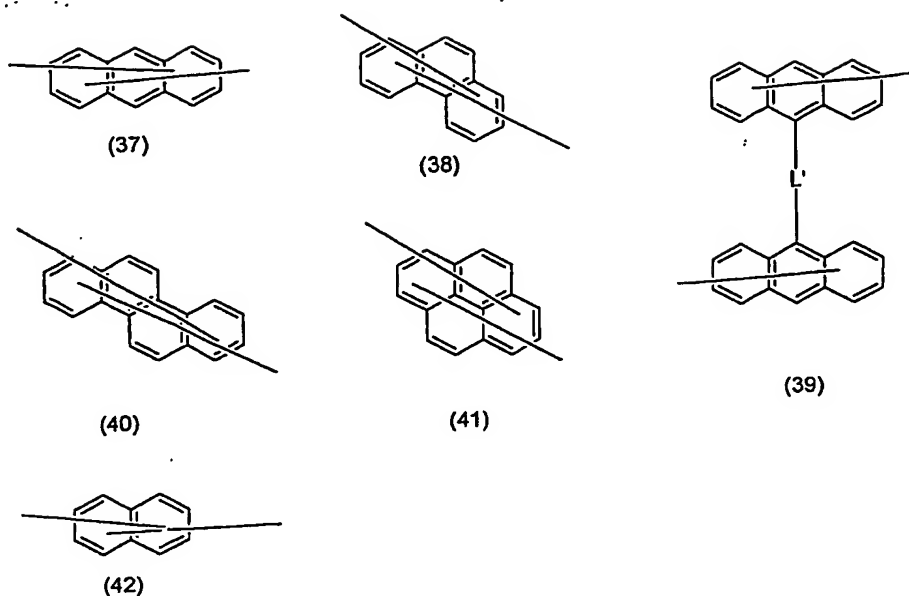
からなる群から選択される基であると好ましく、



からなる群から選択される基であるとさらに好ましい。

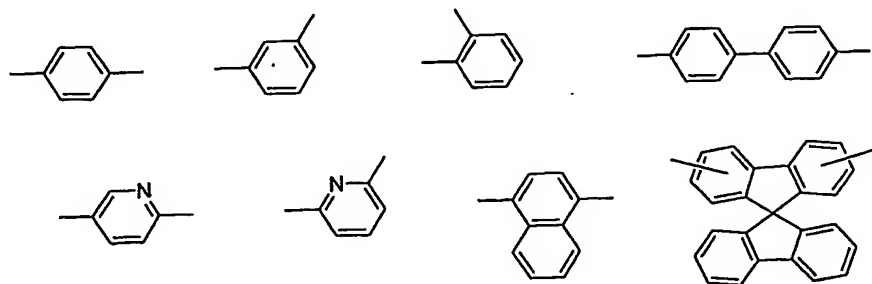
前記一般式 (1) において、①L が、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^1 が、置換基を有していてもよい炭素数 10 ～ 60 の 2 価の縮合芳香族炭化水素基である含窒素複素環誘導体、又は②L が、単結合であり、 Ar^1 が、置換基を有していてもよい炭素数 11 ～ 60 の 2 価の縮合芳香族炭化水素基である含窒素複素環誘導体が好ましい。

前記①の場合、 Ar^1 が、下記一般式 (37) ～ (42) で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であることが好ましい。



式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～40 のヘテロアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

L' は、単結合、又は



からなる群から選択される基である。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素数 1～20 のアルキル基としては、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく

、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

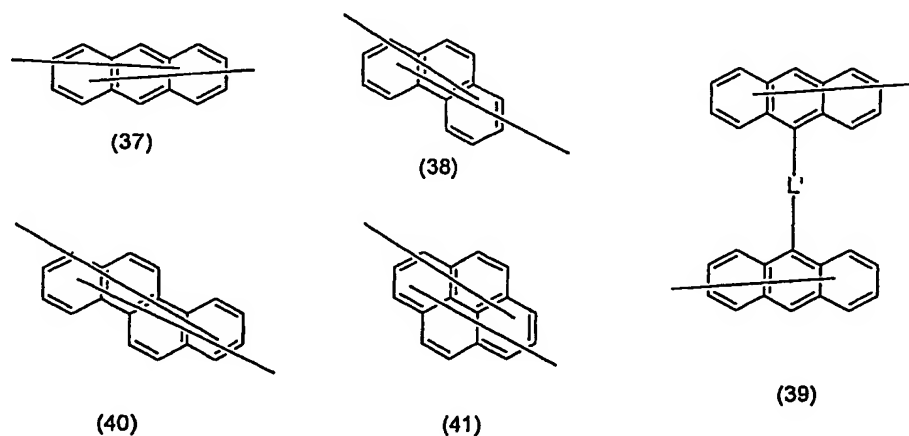
炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、炭素数が3以上のものは直鎖状、環状又は分岐を有するものでもよい。

炭素数6～40のアリールオキシ基としては、炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、具体的には、フェノキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

炭素数6～40のアリール基及び炭素数3～40のヘテロアリール基としては、上記結合基について説明したものと同様である。

また、これらの基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基等が挙げられる。

前記②の場合、 Ar^1 が、下記一般式(37)～(41)で表される縮合環基から選択されるいずれかの基であることが好ましい。



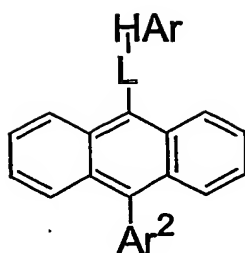
式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～40 のヘテロアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。L' は、前記と同じである。

これらの基の好ましい炭素数、具体例、及び置換基は、①の場合と同様である。

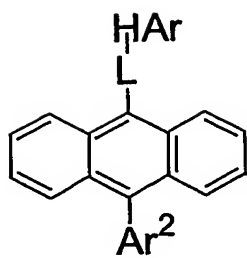
本発明の一般式 (1) で表される含窒素複素環誘導体は、公知の方法によって製造することができる。

例えば、 $\text{HAr}-\text{L}-\text{Ar}^1-\text{X}$ 又は $\text{HAr}-\text{L}-\text{X}$ と、 $(\text{HO})_2\text{B}-\text{Ar}^2$ 又は $(\text{HO})_2\text{B}-\text{Ar}^1-\text{Ar}^2$ とを鈴木反応により製造すればよい。

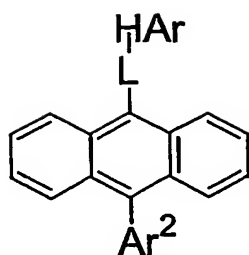
本発明の一般式 (1) で示される含窒素複素環誘導体の具体例を下記に示すが、本発明はこれらの例示化合物に限定されるものではない。



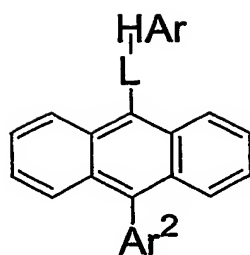
化合物	H A r	L	A r ²
1-1		-	
1-2		-	
1-3		-	
1-4		-	
1-5		-	
1-6		-	
1-7		-	
1-8		-	
1-9		-	
1-10		-	
1-11		-	



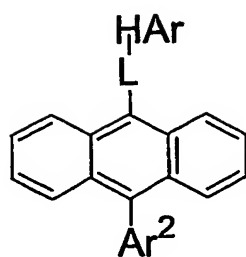
化合物	H A r	L	A r ²
1-12		-	
1-13		-	
1-14		-	
1-15		-	
1-16		-	
1-17		-	
1-18		-	
1-19		-	
1-20		-	
1-21		-	



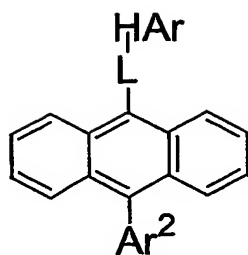
化合物	H A r	L	A r ²
2-1			
2-2			
2-3			
2-4			
2-5			
2-6			
2-7			
2-8			
2-9			
2-10			
2-11			



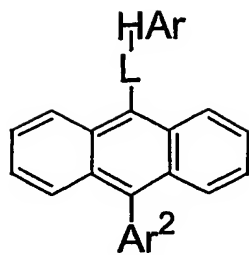
化合物	H A r	L	A r ²
2-12			
2-13			
2-14			
2-15			
2-16			
2-17			
2-18			
2-19			
2-20			
2-21			



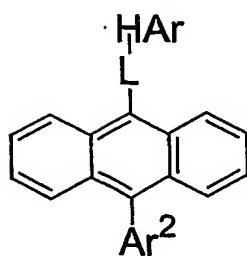
化合物	H A r	L	A r ²
3-1		-	
3-2		-	
3-3		-	
3-4		-	
3-5		-	
3-6		-	
3-7		-	
3-8		-	
3-9		-	
3-10		-	
3-11		-	



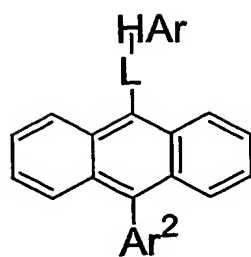
化合物	H A r	L	A r ²
3-12		-	
3-13		-	
3-14		-	
3-15		-	
3-16		-	
3-17		-	
3-18		-	
3-19		-	
3-20		-	
3-21		-	

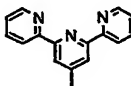

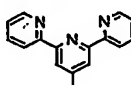

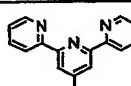

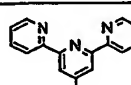

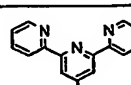
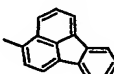
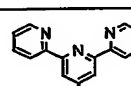

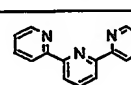
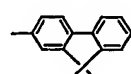
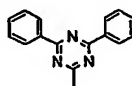

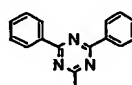

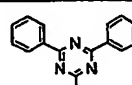

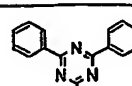



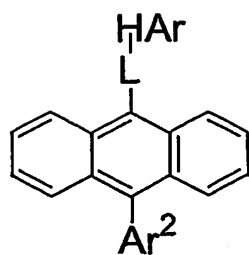
化合物	H A r	L	A r ²
4-1			
4-2			
4-3			
4-4			
4-5			
4-6			
4-7			
4-8			
4-9			
4-10			
4-11			



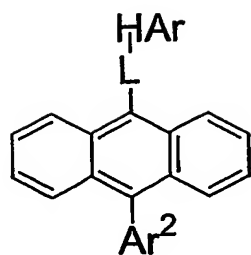
化合物	H A r	L	A r ²
4-12			
4-13			
4-14			
4-15			
4-16			
4-17			
4-18			
4-19			
4-20			
4-21			



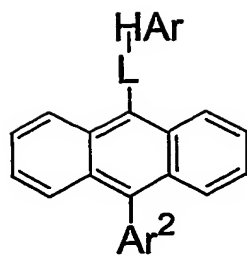
化合物	H A r	L	A r ²
5-1		-	
5-2		-	
5-3		-	
5-4		-	
5-5		-	
5-6		-	
5-7		-	
5-8		-	
5-9		-	
5-10		-	
5-11		-	



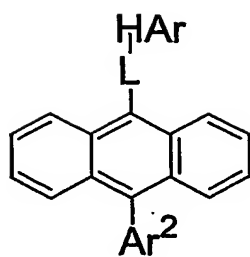
化合物	H A r	L	A r ²
5-12		-	
5-13		-	
5-14		-	
5-15		-	
5-16		-	
5-17		-	
5-18		-	
5-19		-	
5-20		-	
5-21		-	



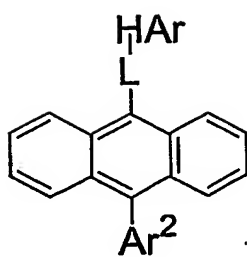
化合物	H A r	L	A r ²
6-1			
6-2			
6-3			
6-4			
6-5			
6-6			
6-7			
6-8			
6-9			
6-10			
6-11			



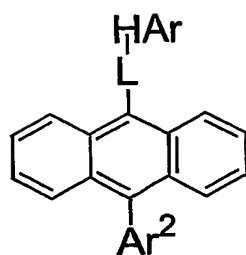
化合物	H A r	L	A r ²
6-12			
6-13			
6-14			
6-15			
6-16			
6-17			
6-18			
6-19			
6-20			
6-21			



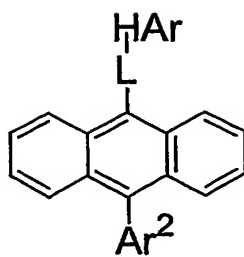
化合物	H A r	L	A r ²
7-1		-	
7-2		-	
7-3		-	
7-4		-	
7-5		-	
7-6		-	
7-7		-	
7-8		-	
7-9		-	
7-10		-	
7-11		-	



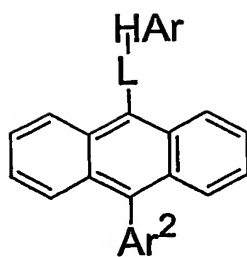
化合物	H A r	L	A r ²
7-12		-	
7-13		-	
7-14		-	
7-15		-	
7-16		-	
7-17		-	
7-18		-	
7-19		-	
7-20		-	
7-21		-	



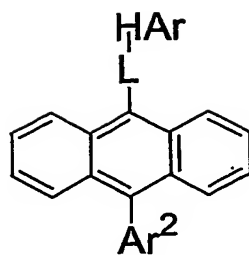
化合物	H A r	L	A r ²
8-1			
8-2			
8-3			
8-4			
8-5			
8-6			
8-7			
8-8			
8-9			
8-10			
8-11			



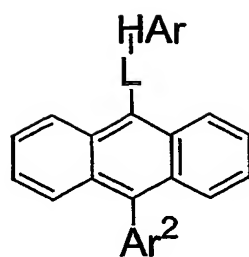
化合物	H A r	L	A r ²
8-12			
8-13			
8-14			
8-15			
8-16			
8-17			
8-18			
8-19			
8-20			
8-21			



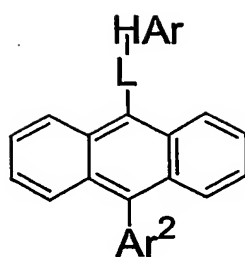
化合物	H A r	L	A r ²
9-1		-	
9-2		-	
9-3		-	
9-4		-	
9-5		-	
9-6		-	
9-7		-	
9-8		-	
9-9		-	
9-10		-	
9-11		-	



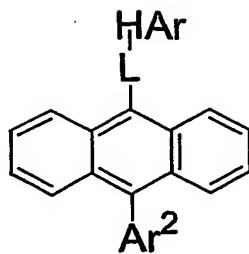
化合物	H A r	L	A r ²
9-12		-	
9-13		-	
9-14		-	
9-15		-	
9-16		-	
9-17		-	
9-18		-	
9-19		-	
9-20		-	
9-21		-	



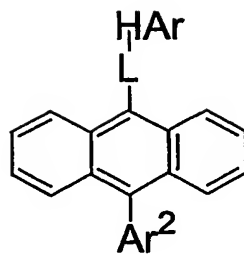
化合物	H A r	L	A r ²
10-1			
10-2			
10-3			
10-4			
10-5			
10-6			
10-7			
10-8			
10-9			
10-10			
10-11			



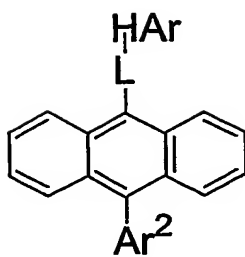
化合物	H A r	L	A r ²
10-12			
10-13			
10-14			
10-15			
10-16			
10-17			
10-18			
10-19			
10-20			
10-21			



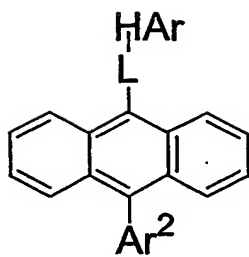
化合物	H A r	L	A r ²
11-1		-	
11-2		-	
11-3		-	



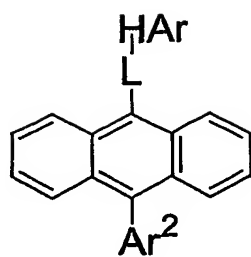
化合物	H A r	L	A r ²
11-4		-	
11-5		-	
11-6		-	
11-7		-	
11-8		-	
11-9		-	
11-10		-	
11-11		-	
11-12		-	



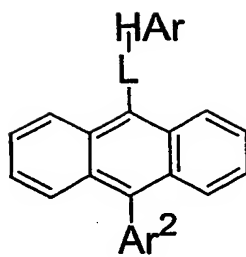
化合物	H A r	L	A r ²
12-1			
12-2			
12-3			
12-4			



化合物	H A r	L	A r ²
12-5			
12-6			
12-7			
12-8			
12-9			
12-10			
12-11			
12-12			
12-13			
12-14			

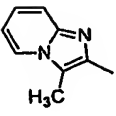
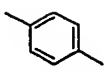
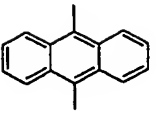
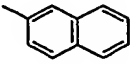
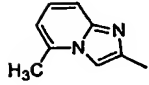
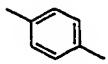
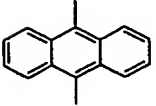
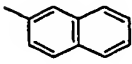
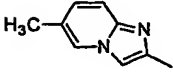
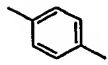
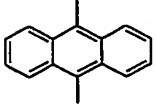
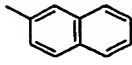
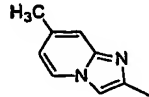
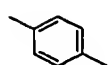
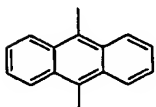
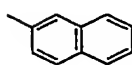
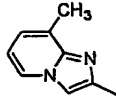
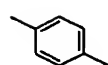
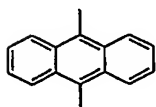
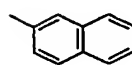
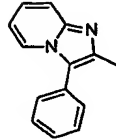
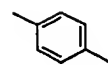
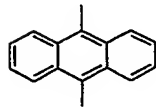
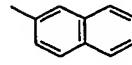
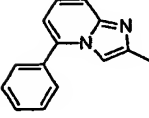
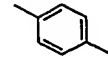
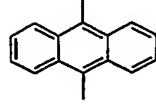
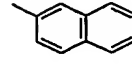
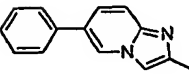
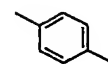
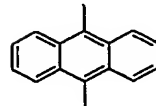
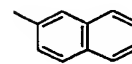
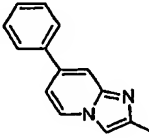
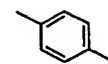
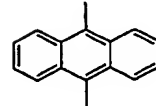
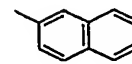
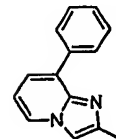
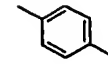
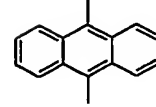
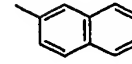


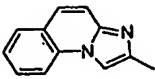

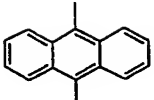
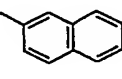
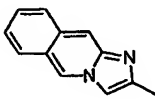

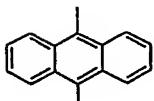
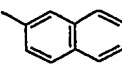
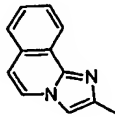

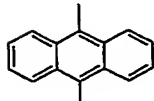
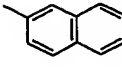
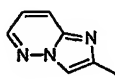

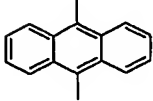
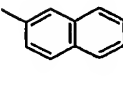
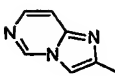

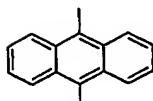
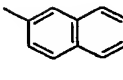
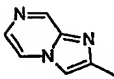

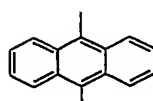
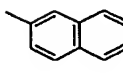
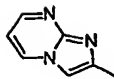

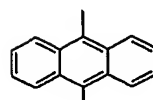
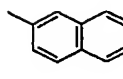
化合物	H A r	L	A r ²
13-1		-	
13-2		-	
13-3		-	
13-4		-	
13-5		-	
13-6		-	
13-7		-	
13-8		-	
13-9			
13-10			
13-11			

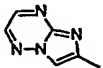

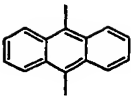
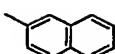
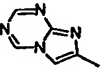

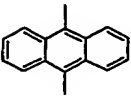
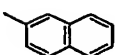
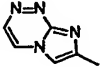

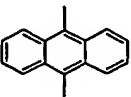
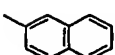
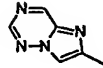

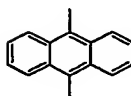
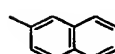


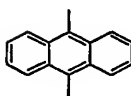
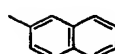


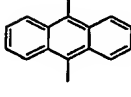
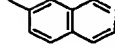


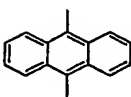
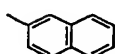


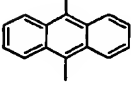
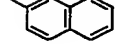


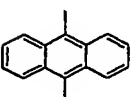
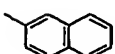


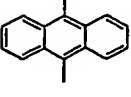
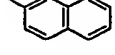
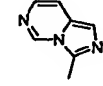

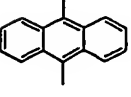
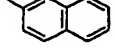
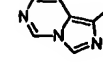

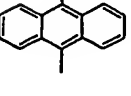
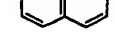


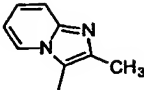
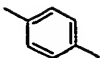
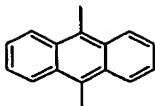
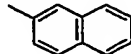
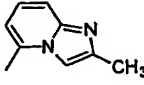
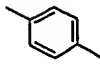
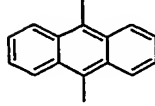
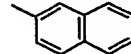
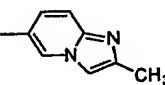
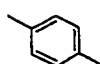
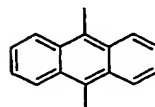
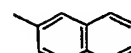
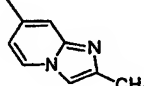
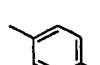
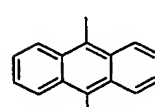
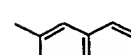
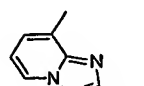
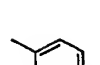
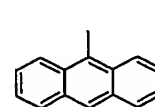
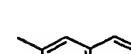
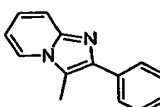
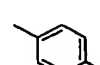
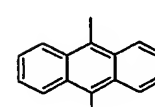
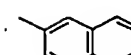
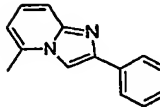
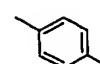
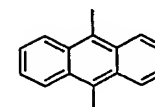
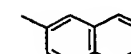
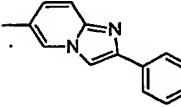
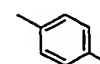
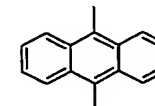
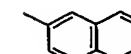
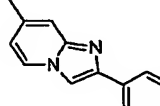
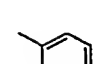
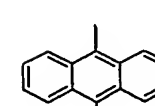
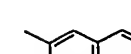
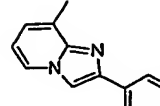
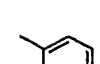
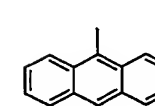
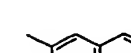
化合物	H A r	L	A r ²
13-12			
13-13			
13-14			
13-15			
13-16		-	

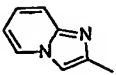
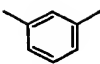
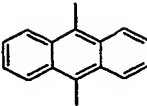
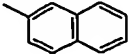
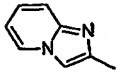
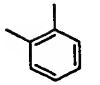
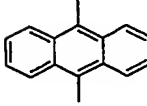
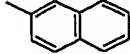
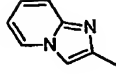
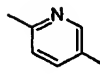
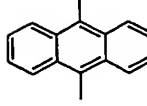
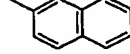
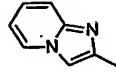
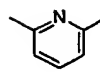
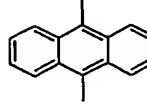
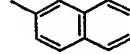
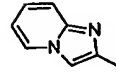
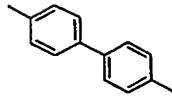
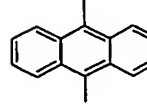
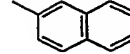
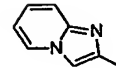
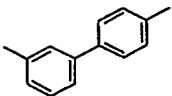
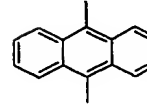
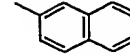
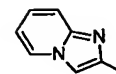
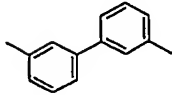
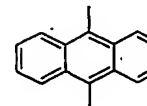
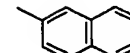
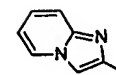
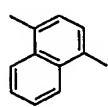
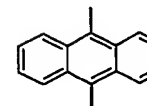
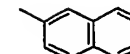
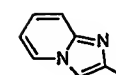
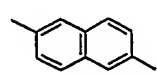
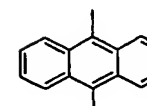
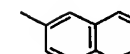
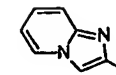
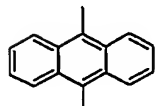
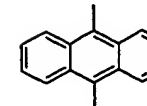
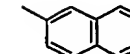


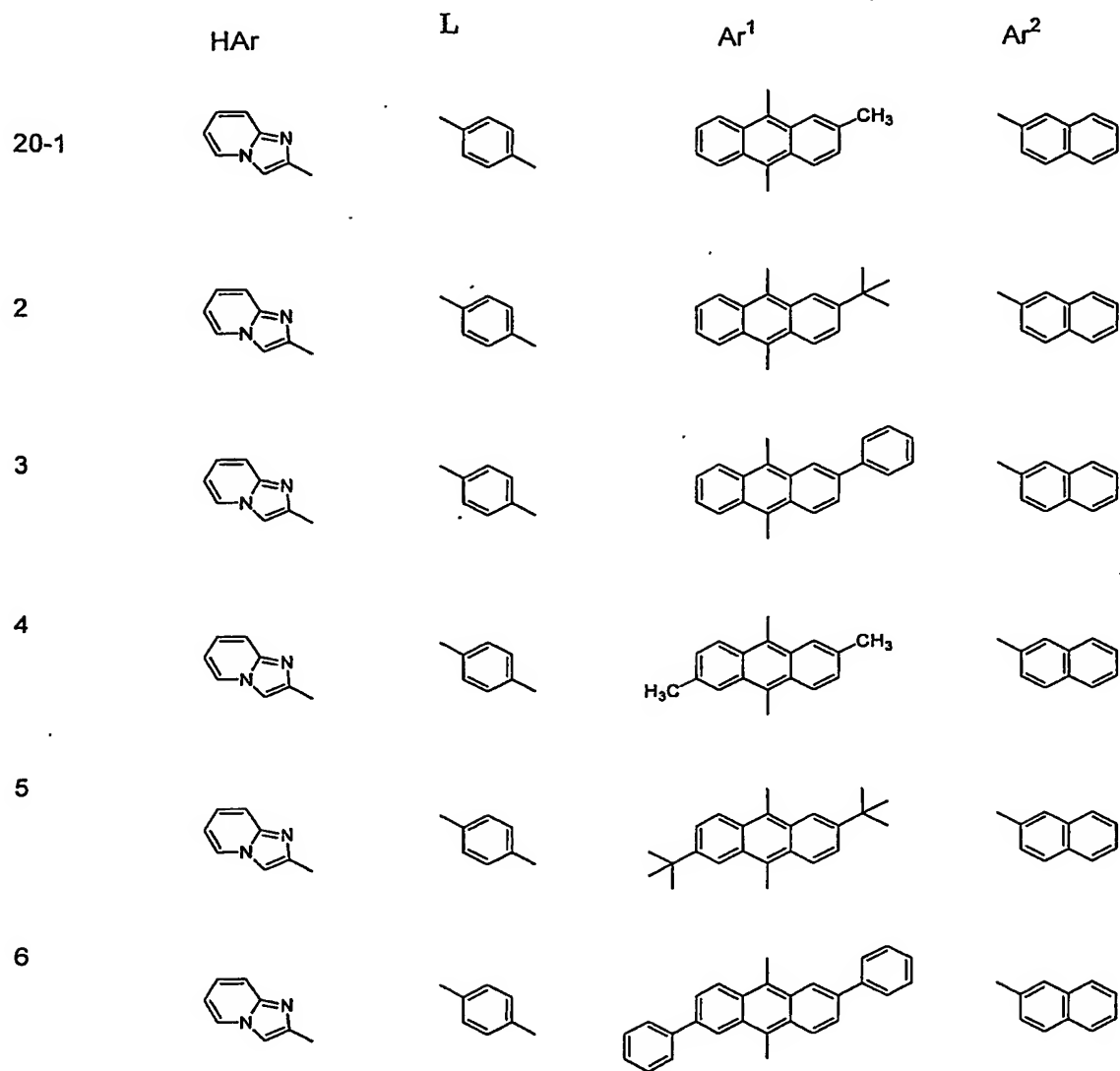
	HA _r	L	Ar ¹	Ar ²
15-1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

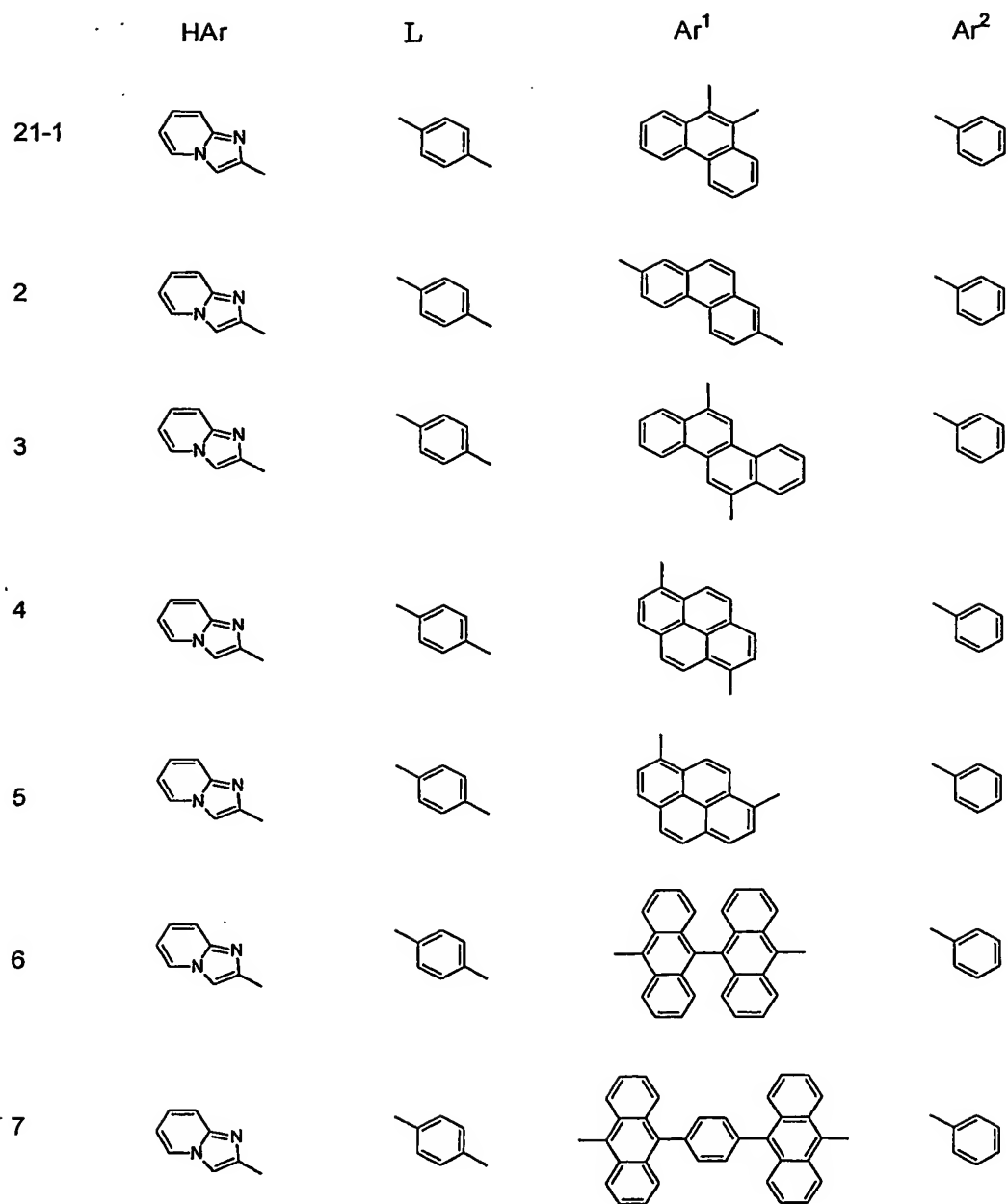
	HAr	L	Ar ¹	Ar ²
16-1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

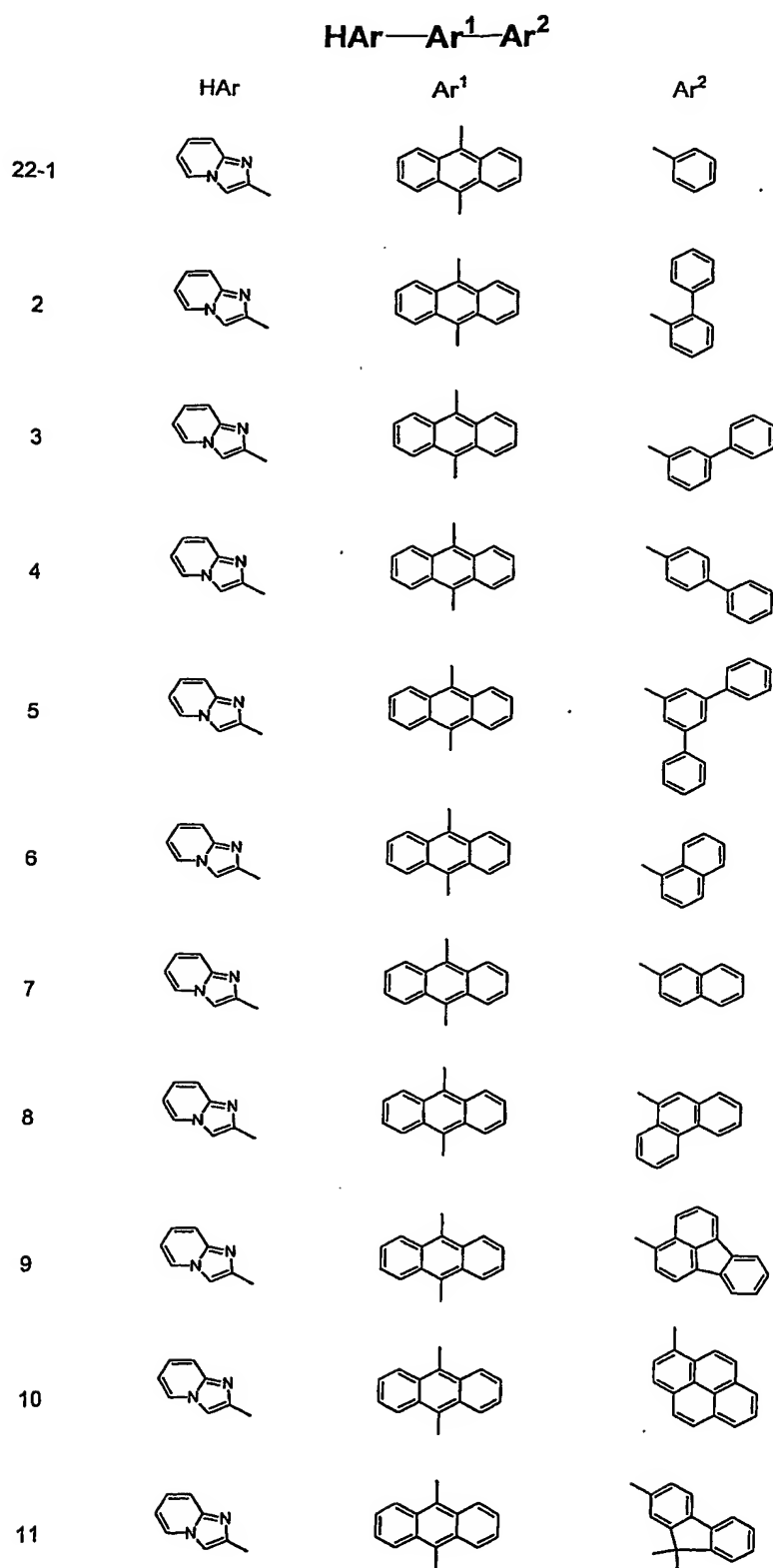
	HAr	L	Ar ¹	Ar ²
17-1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

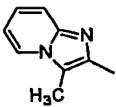
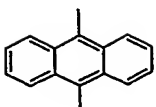
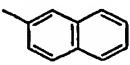
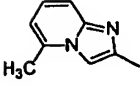
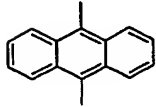
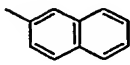
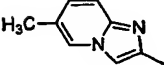
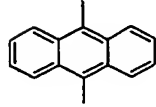
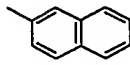
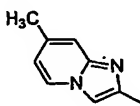
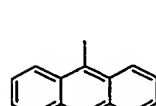
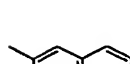
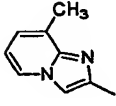
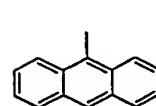
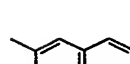
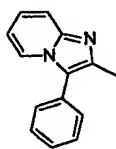
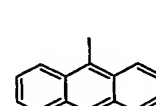
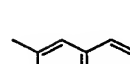
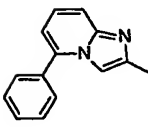
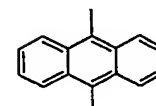
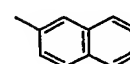
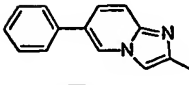
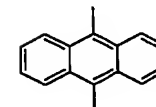
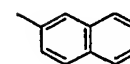
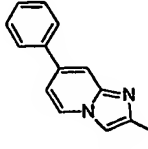
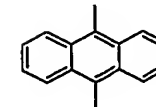
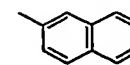
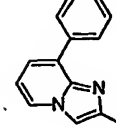
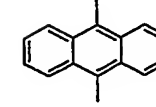
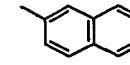
	HAr	L	Ar ¹	Ar ²
18-1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

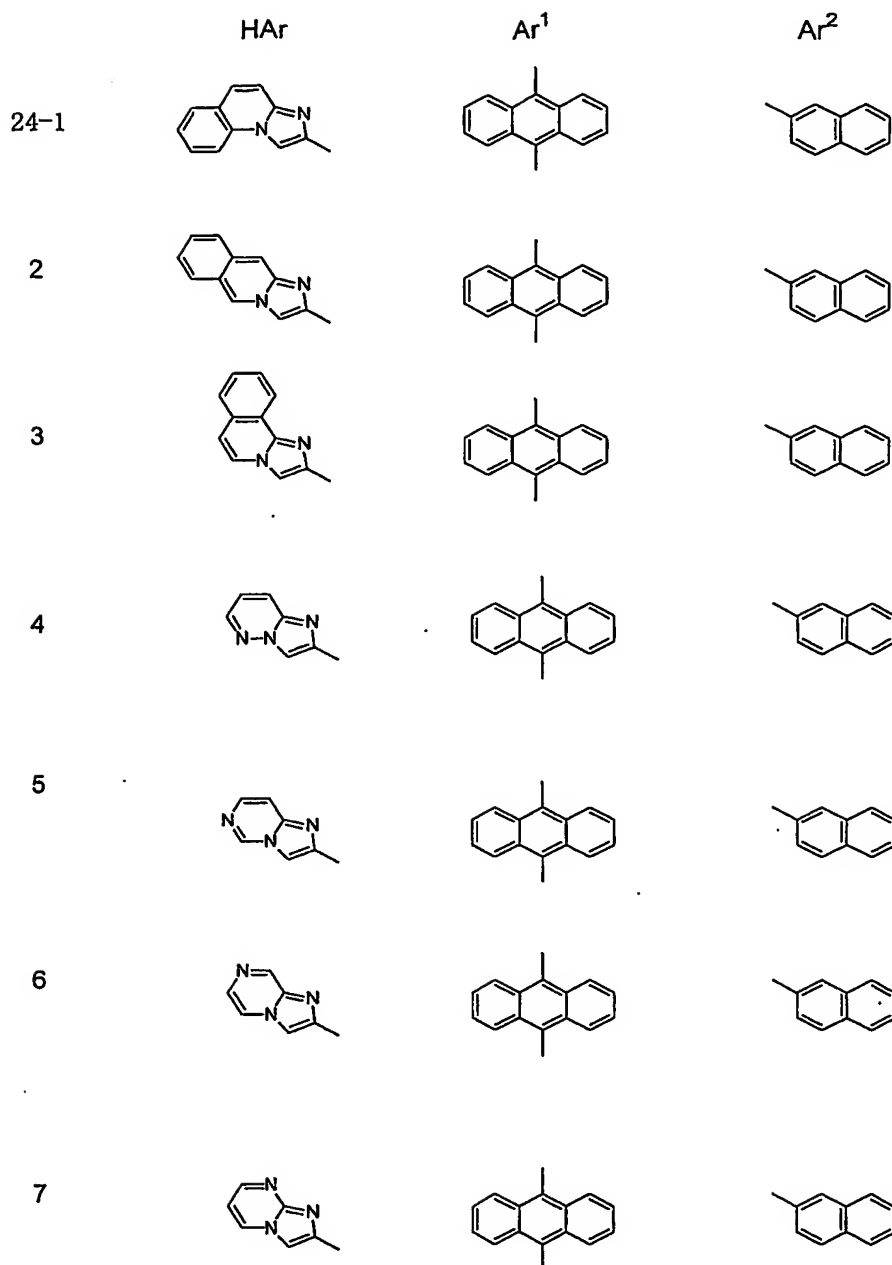
	HAr	L	Ar ¹	Ar ²
19-1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

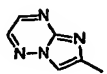
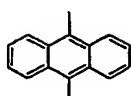
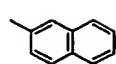
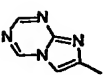
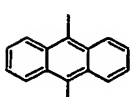
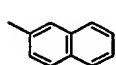
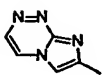
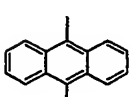
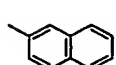
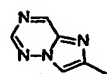
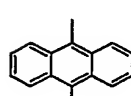
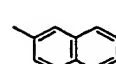
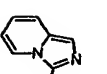
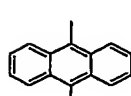
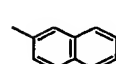
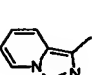
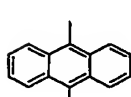
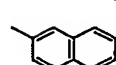
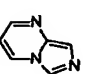
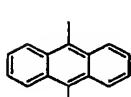
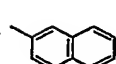
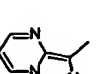
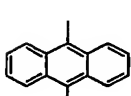
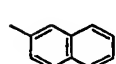
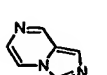
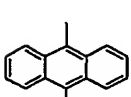
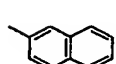
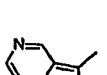
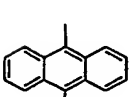
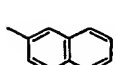
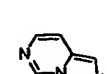
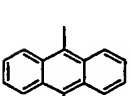
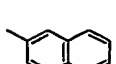
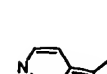
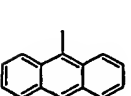
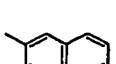


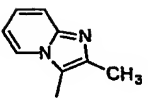
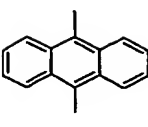
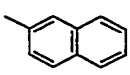
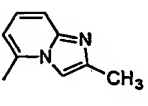
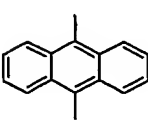
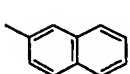
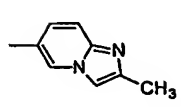
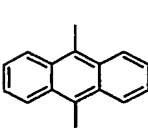
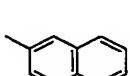
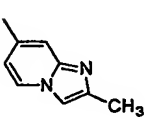
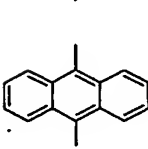
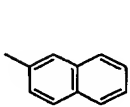
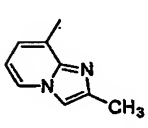
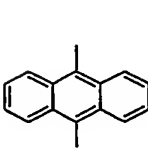
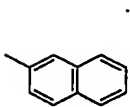
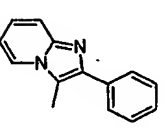
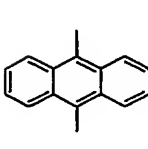
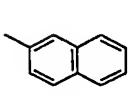
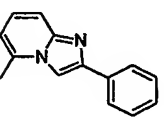
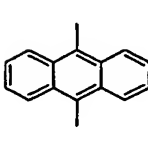
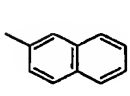
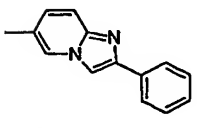
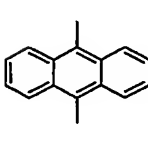
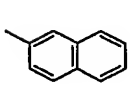
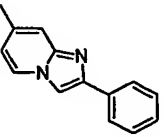
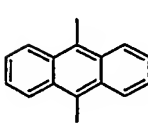
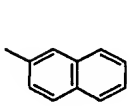
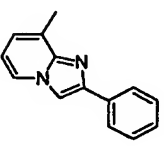
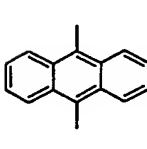
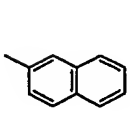


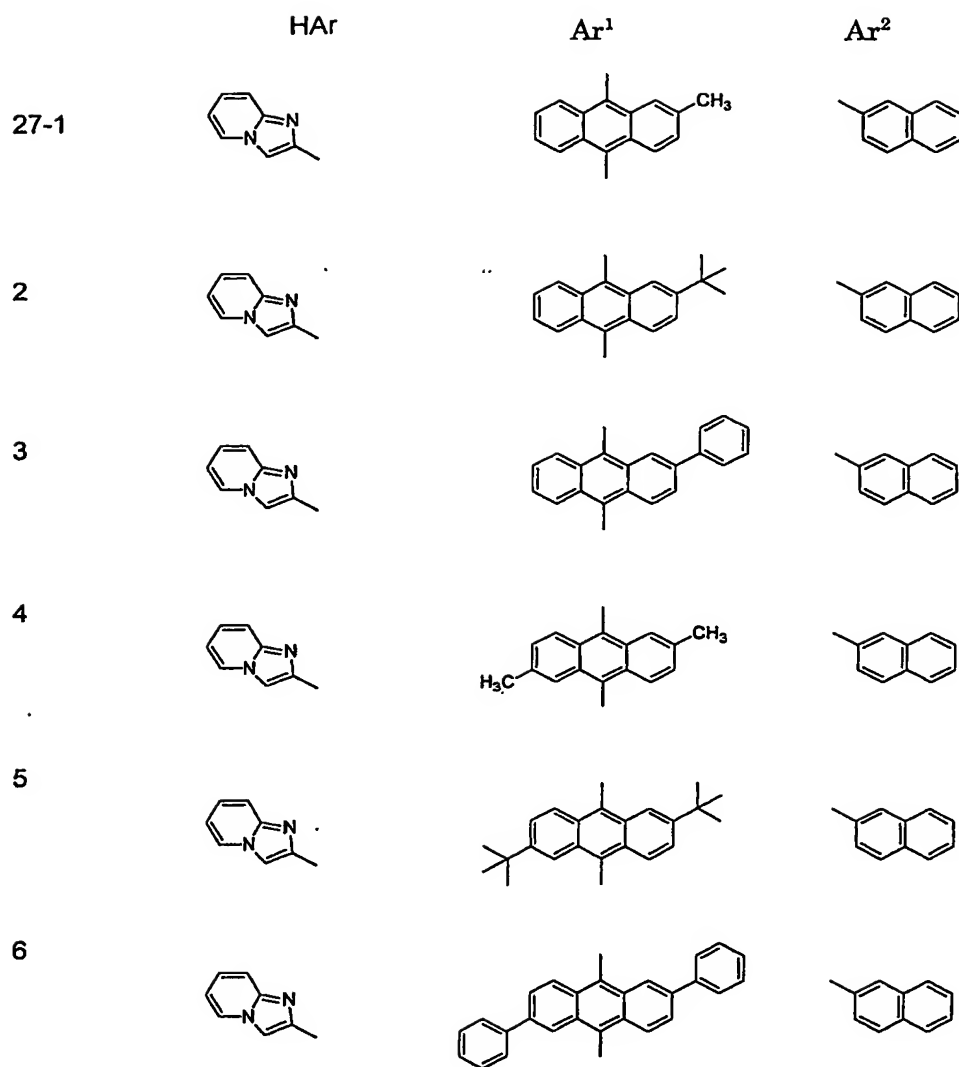


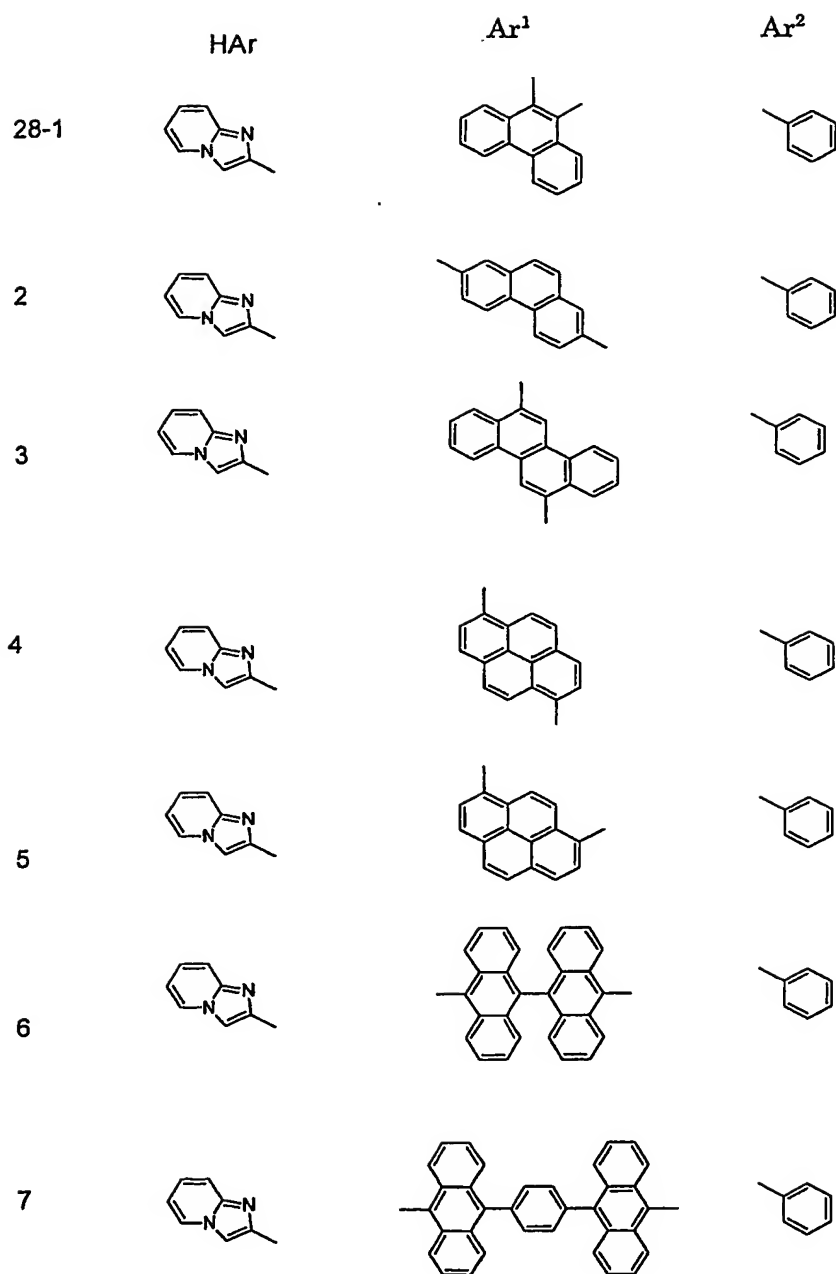
	HAr	Ar ¹	Ar ²
23-1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



	HA _r	Ar ¹	Ar ²
25-1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

	HAr	Ar ¹	Ar ²
26-1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			





以上の具体例のうち、特に、(1-1)、(1-3)、(1-4)、(1-10)、(1-11)、(2-3)、(2-4)、(3-3)、(3-4)、(3-10)、(3-11)、(4-3)、(4-4)、(5-11)、(5-4)、(5-18)、(8-4)、(9-11)、(10-18)、(13-11)、(13-14)、(13-15)、(13-16)、(14-1)、(14-2)、(14-6)、(14-7)、(14-9)、(15-1)、(15-3)、(15-4)、(15-5)、(16-3)、(19-1)、(19-5)、(26-8)が好ましい。

次に、本発明の一般式(1')~(3')で表される含窒素複素環誘導体について説明する。

一般式(1')において、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

一般式(1')において、 $Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60の(好ましくは核炭素数6~40)アリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3~60(好ましくは核炭素数3~40)のヘテロアリール基である。

$Ar^{1'}$ の置換もしくは無置換のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-クリセニル基、2-クリセニル基、6-クリセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2

1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレンからなる1価の基、パーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロアントリル基、パーフルオロビフェニル基、9-フェニルアントラセンからなる1価の基、9-(1'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、9-(2'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、6-フェニルクリセンからなる1価の基、9-[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]アントラセンからなる1価の基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、9-(10-フェニル)アントリル基、9-[10-(1'-ナフチル)]アントリル基、9-[10-(2'-ナフチル)]アントリル基等が好ましい。

Ar^{1'}の置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレンフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾール基等が挙げられ、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基が好ましい。

一般式(1')において、Ar^{2'}は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60(好ましくは核炭素数6~40)のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3~60(好ましくは核炭素数3~40)のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~20(好ましくは炭素数1~6)のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1~20(好ましくは炭素数1~6)のアルコキシ基である。

Ar^{2'}の置換もしくは無置換のアリール基の例としては、前記Ar^{1'}と同様のものが挙げられる。

Ar^{2'}の置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、前記Ar^{1'}と同様のものが挙げられる。

Ar^{2'}の置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシn-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロn-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモn-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨードn-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノn-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノn-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロn-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられ、

、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

Ar^{2'}の置換もしくは無置換のアルコキシ基は-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

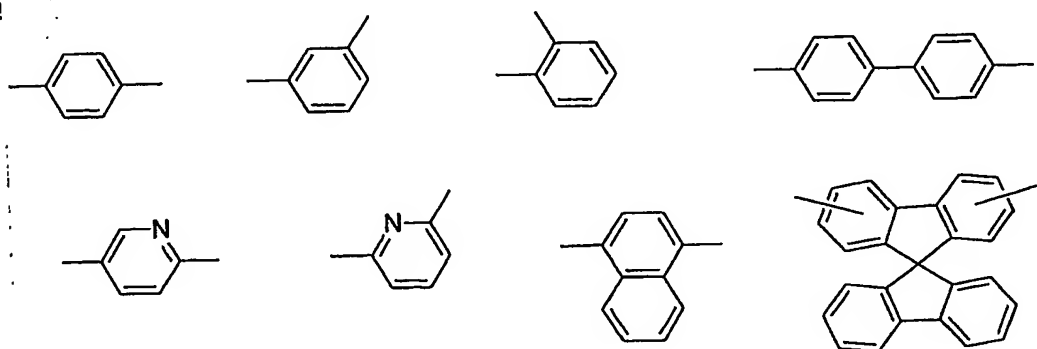
ただし、一般式(1')において、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

一般式(1')の L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 (好ましくは核炭素数 6～40) のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 (好ましくは核炭素数 3～40) のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

L^1 及び L^2 の置換もしくは無置換のアリーレン基の例としては、前記 $Ar^{1'}$ と同様のアリール基からさらに水素原子を除き 2 価の基としたものが挙げられる。

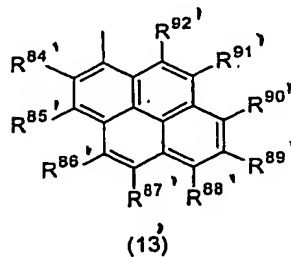
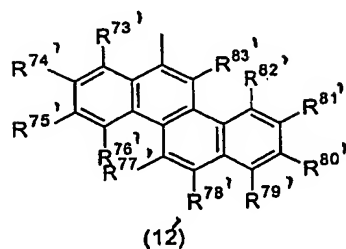
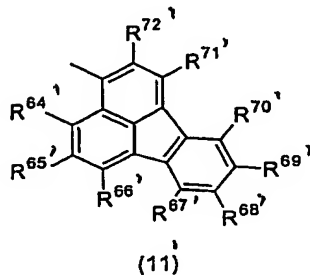
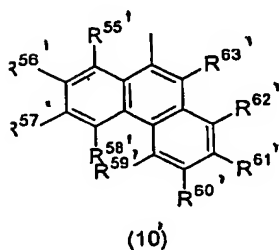
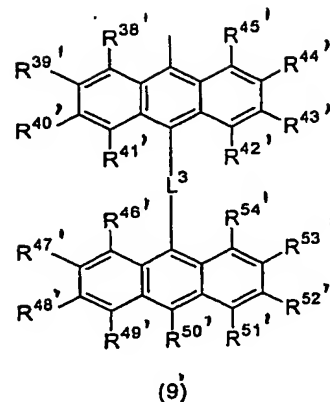
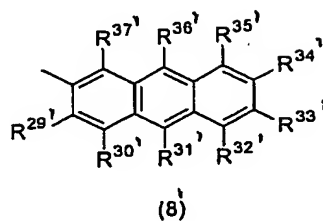
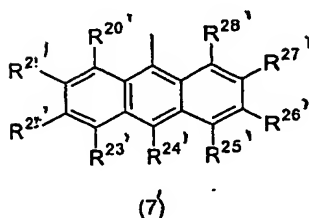
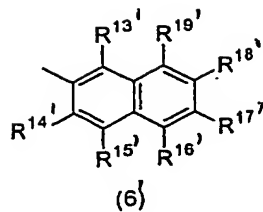
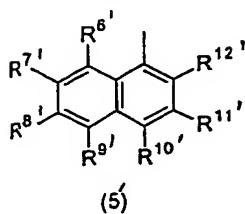
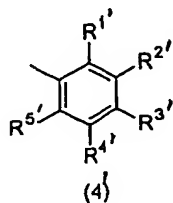
L^1 及び L^2 の置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基の例としては、前記 $Ar^{1'}$ と同様のヘテロアリール基からさらに水素原子を除き 2 価の基としたものが挙げられる。

また、一般式(1')において、 L^1 及び/又は L^2 が、



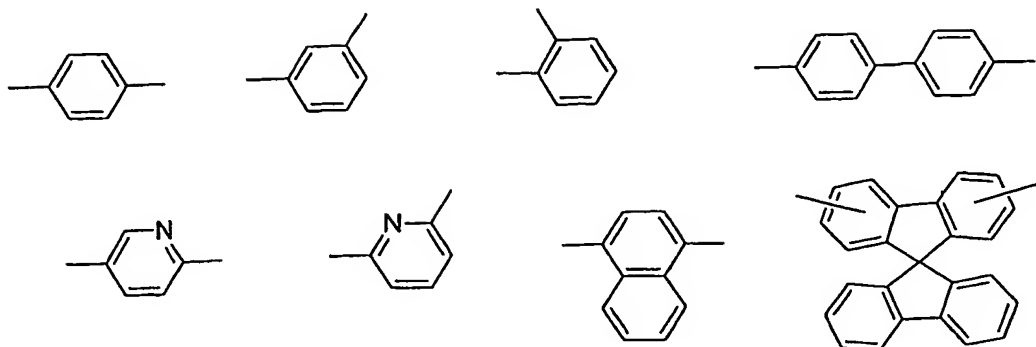
からなる群から選ばれる基であると好ましい。これは、下記一般式(2')～(3')についても同様である。

さらに、一般式(1')において、前記 $Ar^{1'}$ が、下記一般式(4')～(13')のいずれかで表される基であると好ましい。これは、下記一般式(2')～(3')についても同様である。



(式中、式中、 $R^{1'}$ ～ $R^{92'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数6～40のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数12～80のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数6～40のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～40のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数18～1

20 のジアリールアミノアリール基、 L^3 が、単結合及び



からなる群から選ばれる基である。)

一般式 (1') の R は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

R の置換もしくは無置換のアリール基の例としては、前記 $Ar^{1'}$ と同様のものが挙げられる。

R の置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、前記 $Ar^{1'}$ と同様のものが挙げられる。

R の置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、前記 $Ar^{2'}$ と同様のものが挙げられる。

R の置換もしくは無置換のアルコキシ基の例としては、前記 $Ar^{2'}$ と同様のものが挙げられる。

また、n は 0 ~ 5 の整数であり、0 ~ 3 であると好ましく、n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なってもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

炭素環式脂肪族環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環が挙げられる。

炭素環式芳香族環としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アント

ラセン等の環が挙げられる。

一般式(2')において、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、前記と同様である。

一般式(2')において、 A_{r^1} 及び A_{r^2} は、それぞれ独立に、前記と同様であり、 A_{r^1} 及び A_{r^2} のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

一般式(2')において、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、前記と同様である。

。

一般式(2')において、 R' は、一般式(1')の R と同様である。

一般式(3')において、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、前記と同様である。

一般式(3')において、 A_{r^1} 及び A_{r^2} は、それぞれ独立に、前記と同様であり、 A_{r^1} 及び A_{r^2} のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

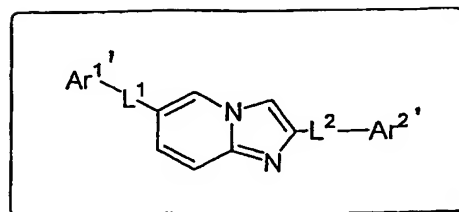
一般式(3')において、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、前記と同様である。

。

一般式(3')において、 R' 及び R'' は、それぞれ独立に、一般式(1')の R と同様であり、 R' 及び R'' は同一でも異なってもよい。

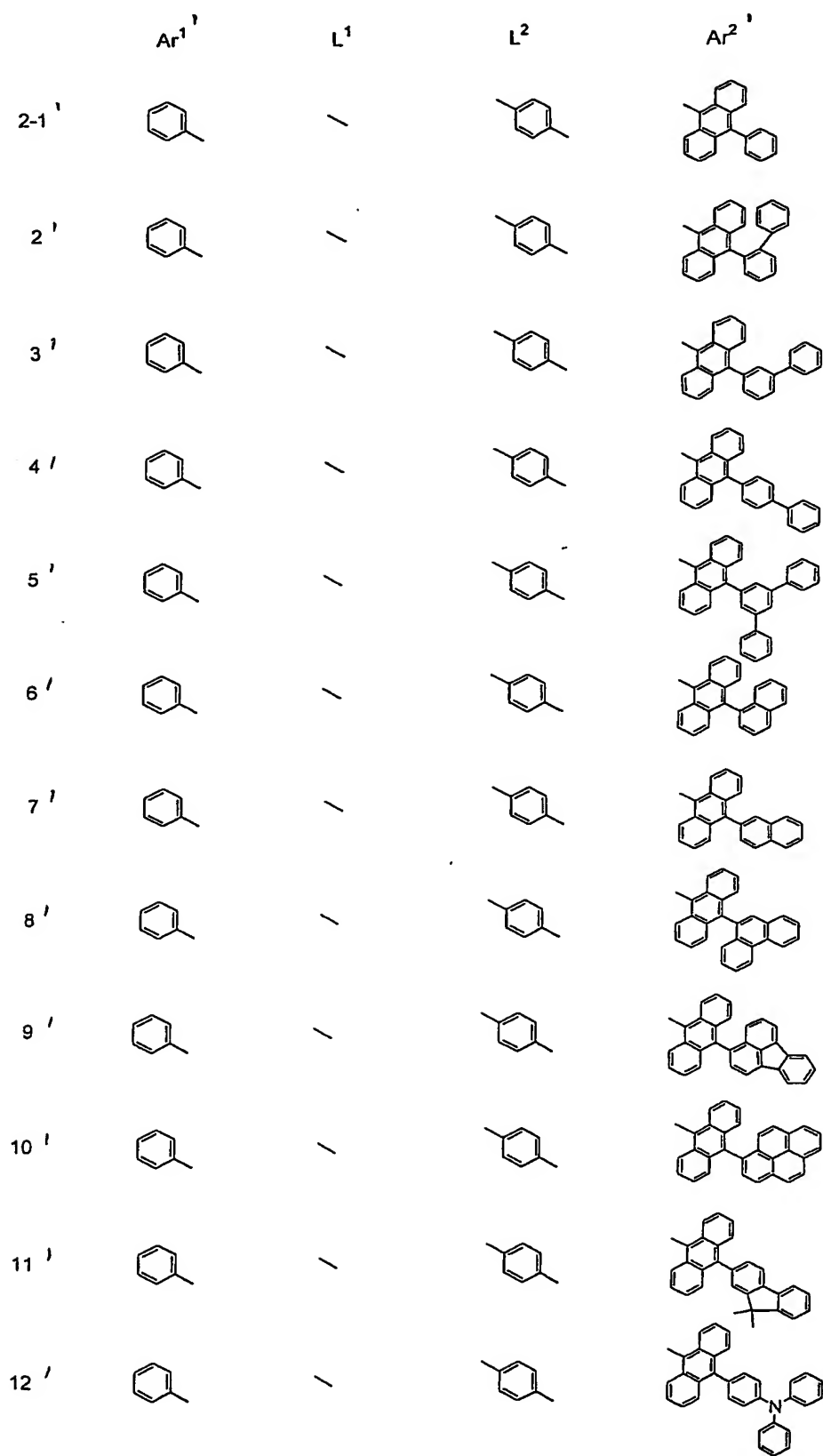
本発明の一般式(1')～(3')で表される含窒素複素環誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

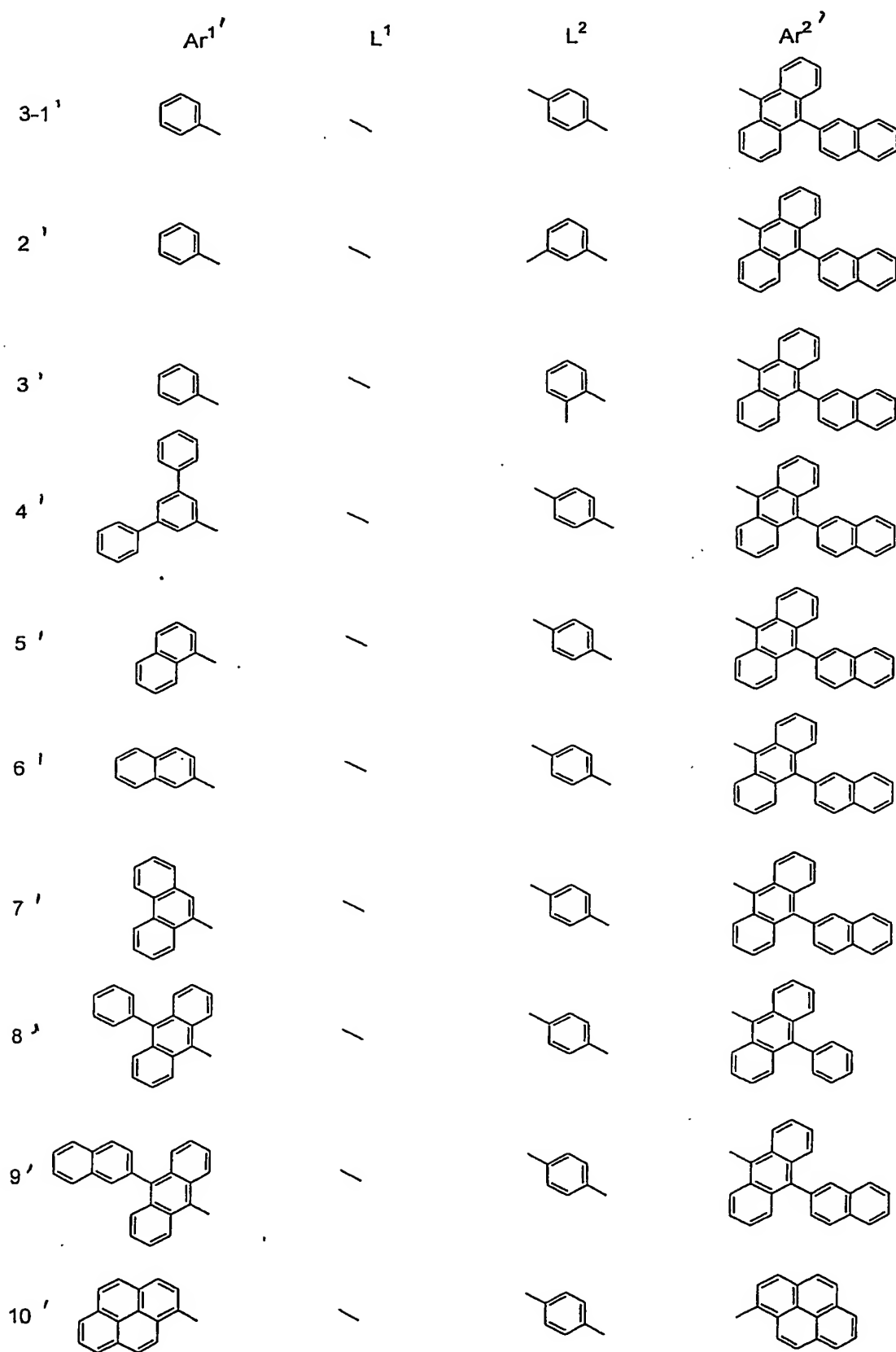
なお、下記表中、「\」は単結合を表す。

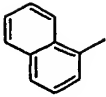



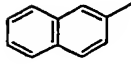
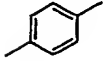


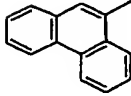
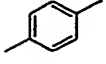


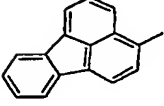
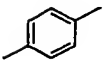


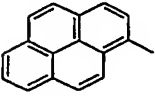
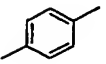


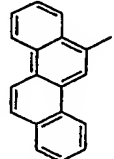
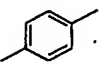


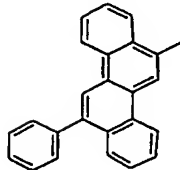
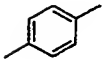


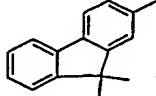
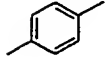




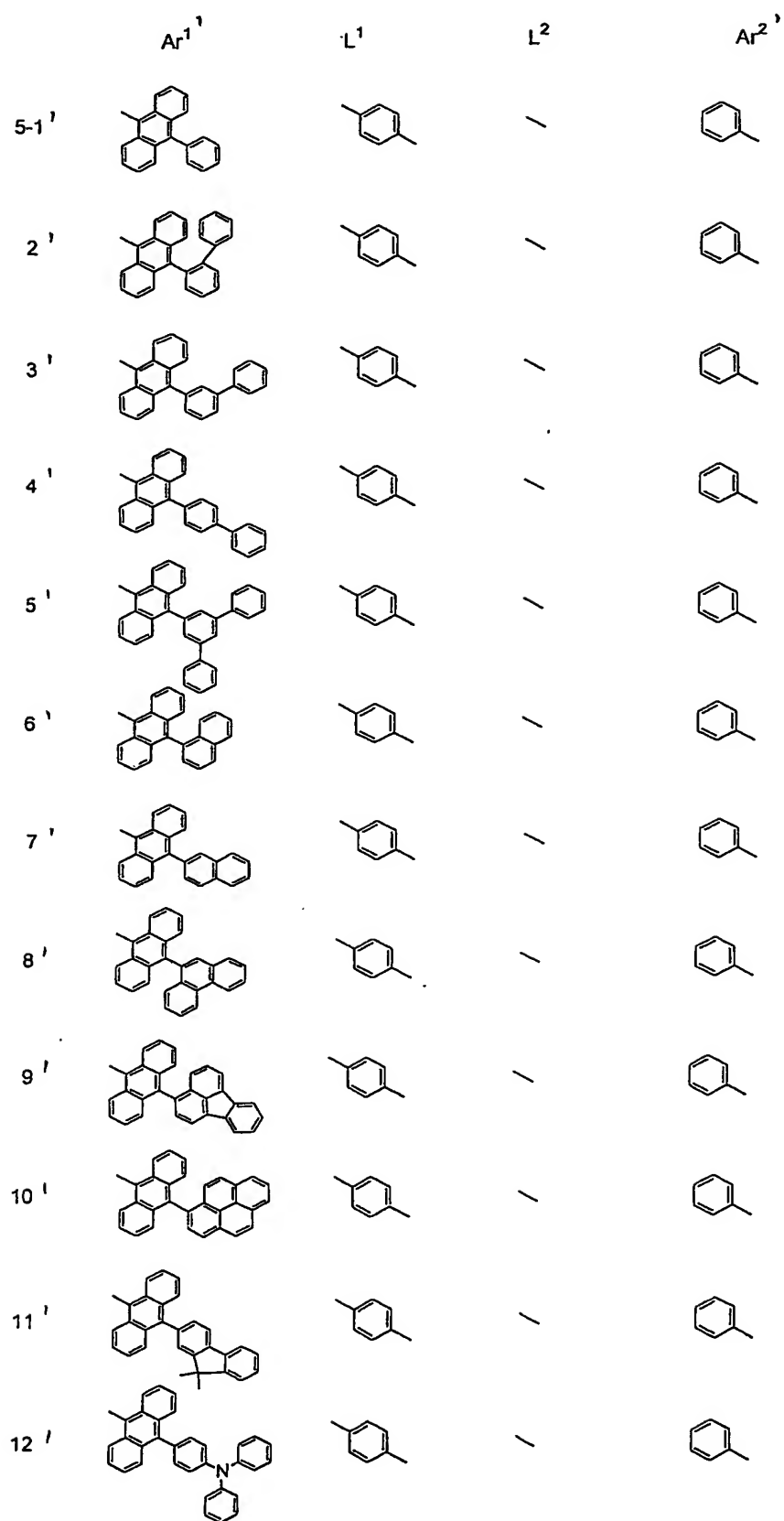
(基礎骨格)

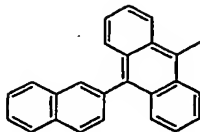
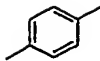

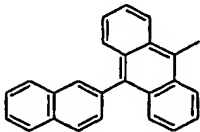
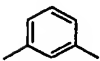

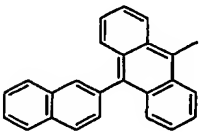


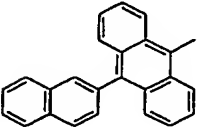
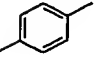
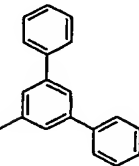
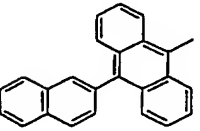
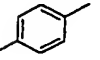

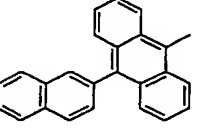
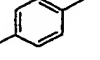
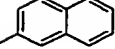
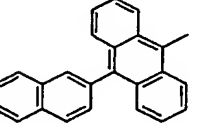
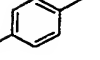
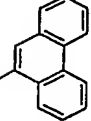
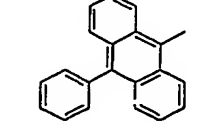
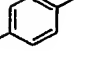
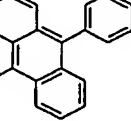
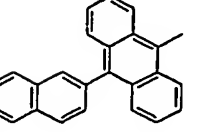
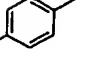
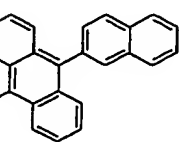
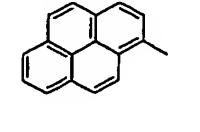

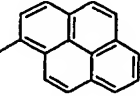
	Ar ^{1'}	L ¹	L ²	Ar ^{2'}
1-1'				
2'				
3'				
4'				
5'				
6'				
7'				
8'				

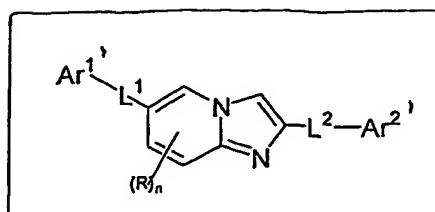




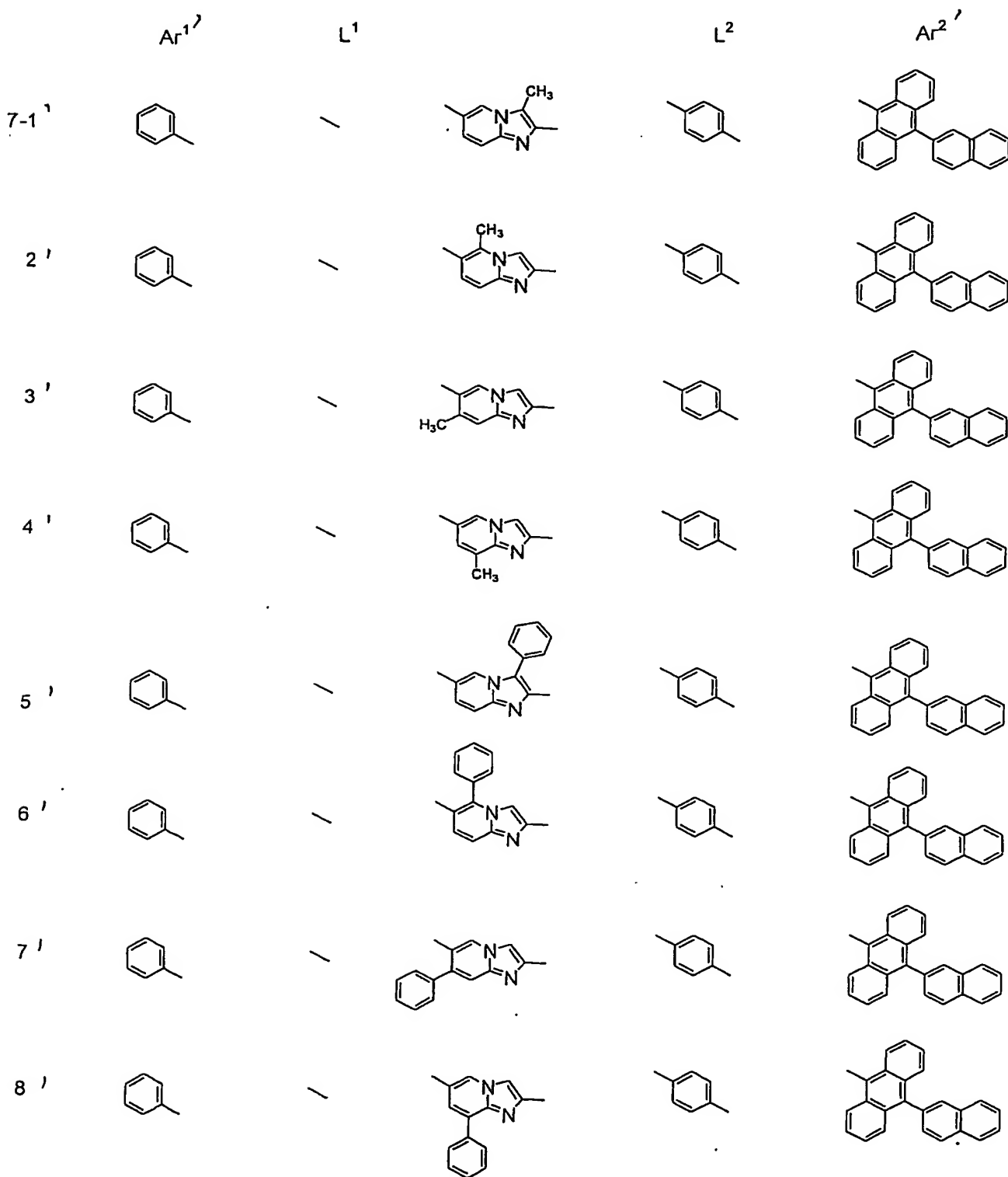
	Ar^1	L^1	L^2	Ar^2
4-1'				
2'				
3'				
4'				
5'				
6'				
7'				
8'				

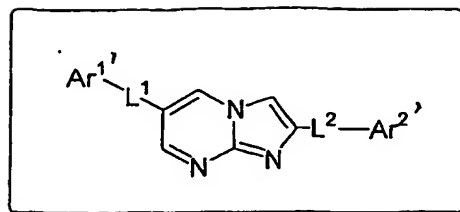


	Ar ^{1'}	L ¹	L ²	Ar ^{2'}
6-1'			/	
2'			/	
3'			/	
4'			/	
5'			/	
6'			/	
7'			/	
8'			/	
9'			/	
10'			/	





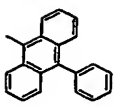



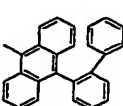



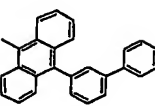


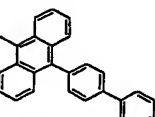

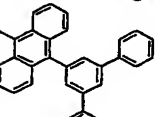


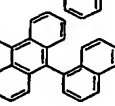






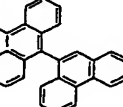



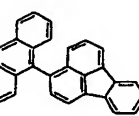

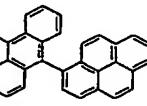



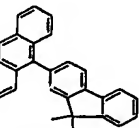



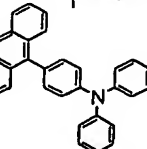
(基礎骨格)

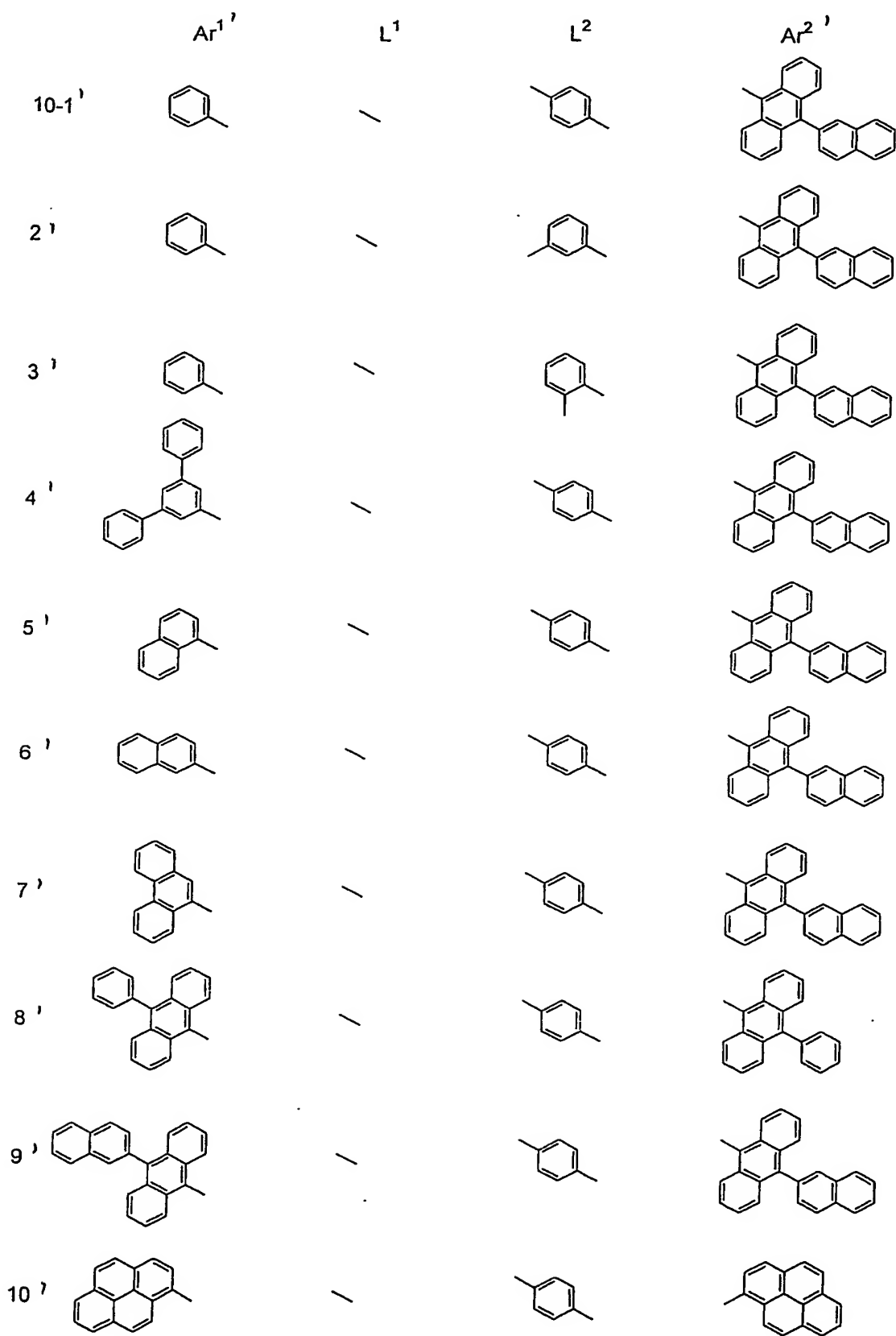


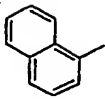
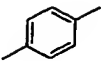


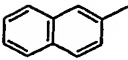
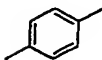


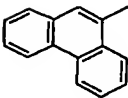
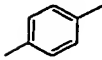


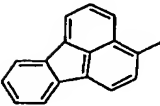
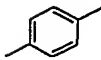


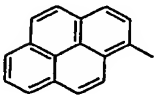
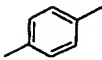


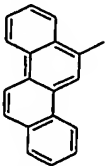
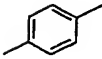


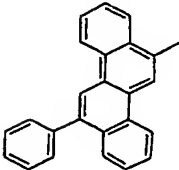
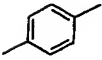


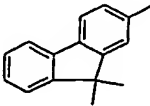
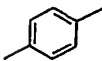




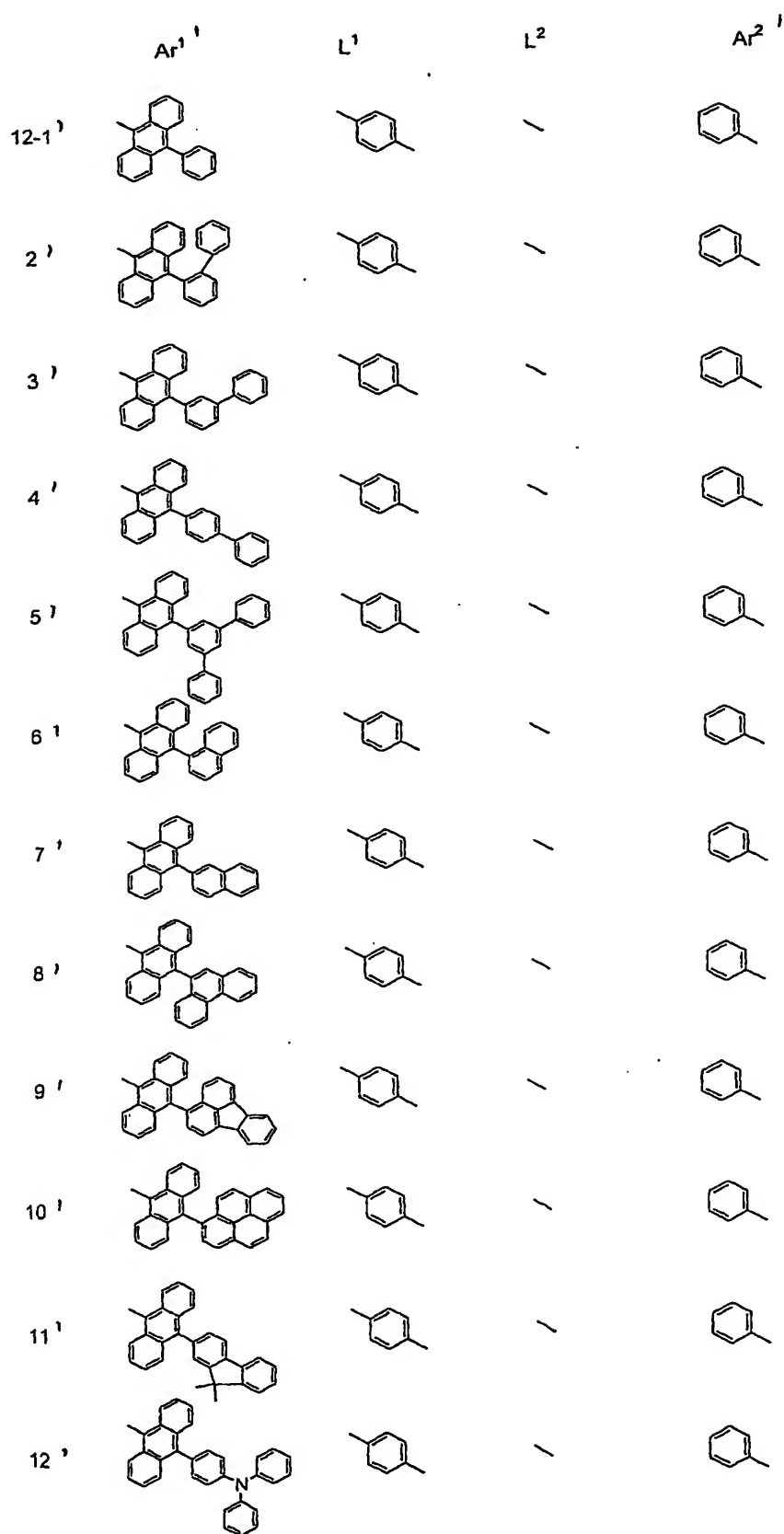
(基礎骨格)

	Ar ^{1'}	L ¹	L ²	Ar ^{2'}
8-1'				
2'				
3'				
4'				
5'				
6'				
7'				
8'				

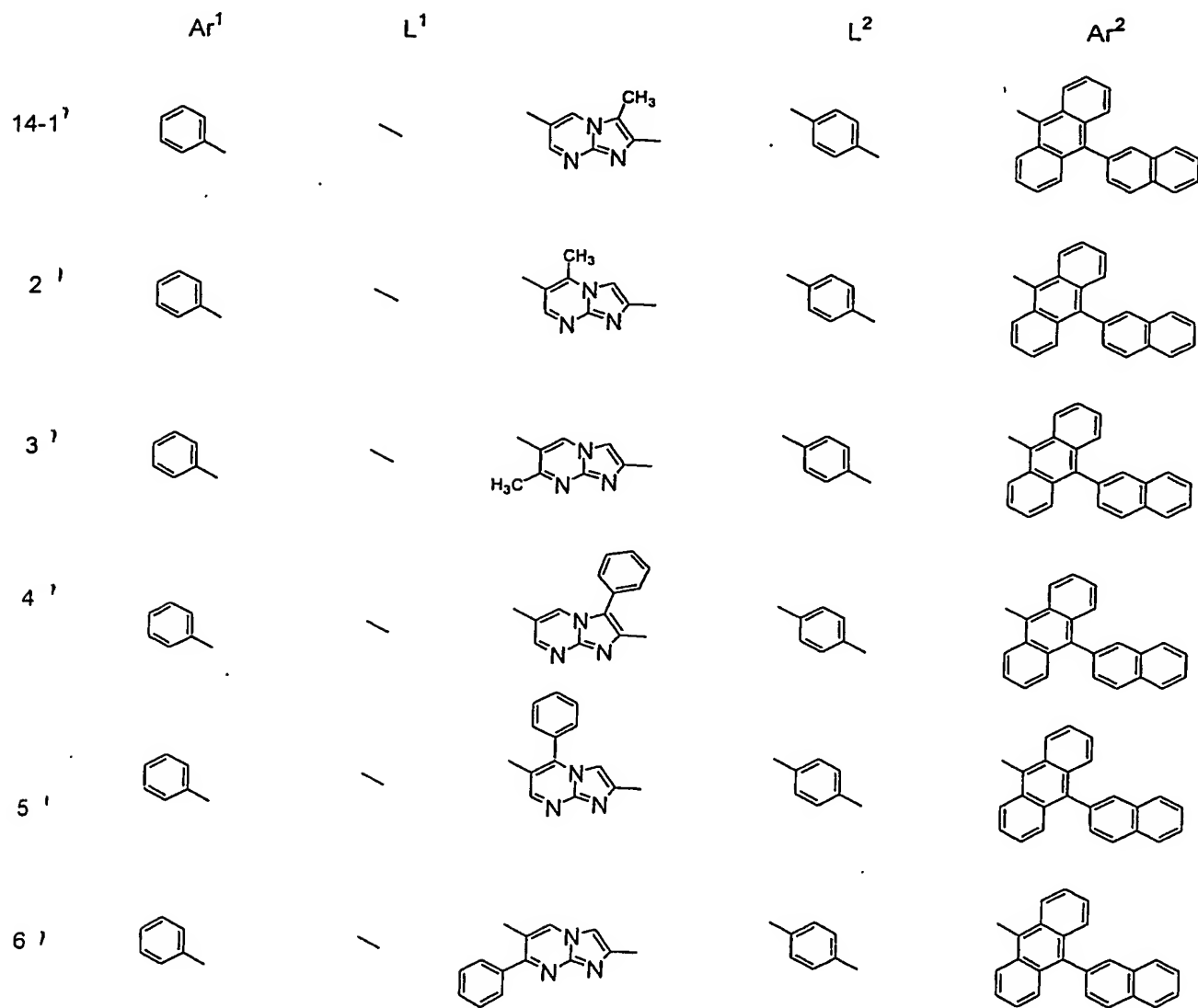
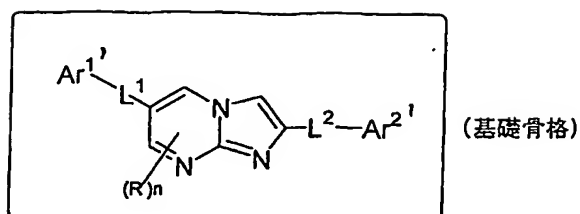
	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
9-1'				
2'				
3'				
4'				
5'				
6'				
7'				
8'				
9'				
10'				
11'				
12'				



	$Ar^{1'}$	L^1	L^2	$Ar^{2'}$
11-1'				
2'				
3'				
4'				
5'				
6'				
7'				
8'				



	$Ar^{1'}$	L^1	L^2	$Ar^{2'}$
13-1 ¹				
2 ¹				
3 ¹				
4 ¹				
5 ¹				
6 ¹				
7 ¹				
8 ¹				
9 ¹				
10 ¹				



これら一般式(1)、(1')～(3')のいずれかで表される含窒素複素環誘導体は、高い電子注入・輸送性能を有し、有機EL素子用材料として使用することが好ましい。

本発明化合物を、有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層に使用することにより、従来より高輝度、高効率の発光が得られ、且つ有機化合物層と電極との付着性が改善され長期安定化が図れるため、有機EL素子を長寿命化することができる。

本発明化合物は、有機EL素子の発光帯域、発光層及び／又は電子輸送層に用いることが好ましい。特に、本発明化合物は、電子注入材料及び／又は電子輸送材料として用いられることが好ましい。また、電子注入材料及び／又は電子輸送材料を含有する層が、還元性ドーパントを含有すると好ましい。

ここで、発光帯域とは、有機EL素子に電界を印加したときに発光を生じる発光材料を含有する部分全体を表す。現在、有機EL素子は一般に、異なる機能や役割を有する材料からなる各薄膜を積層した構造を有しており、発光材料は発光層と呼ばれる有機薄膜層のみに含有される場合が多い。この場合には、発光層が発光帯域に相当する。また、発光層、電子輸送層、電子注入材料については後述する。

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、一対の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも1層の有機化合物層を有する有機EL素子であって、上記本発明の一般式(1)、(1')～(3')のいずれかで表される含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも1層に含有することを特徴とする。

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極

- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
 - (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
 - (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
 - (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
 - (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
 - (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
 - (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、本発明化合物を発光層及び／又は電子注入層を構成する材料として用いることが好ましい。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点を有している。また、一对の電極間に、上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各構成成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

ここでは、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型を例として、本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。また、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく

、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。陽極側より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下であることが好ましい。さらに、陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム－銀合金、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム－インジウム合金、Al／Al₂O₃、インジウム、アルミニウム－リチウム合金などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は、通常10～500 nm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある。）を配置するのが好ましい。具体的には、発光層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属

酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

上記カルコゲナイドとしては、例えば SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子注入・輸送材料と還元性ドーパントの混合領域又は正孔注入・輸送材料と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子注入・輸送材料が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光層に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔注入・輸送材料は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光層に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、前述したようなものが挙げられる。

。

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

本発明の有機EL素子における発光層を構成する発光材料としては、上記本発明化合物を用いることが好ましい。本発明化合物を発光材料として用いる場合、本発明化合物単独でもよいし、公知の発光材料と共に用いてもよい。本発明化合物が発光層以外に用いられている場合は、発光層の発光材料について、特に制限されることはなく、従来公知の発光材料の中から任意のものを選択して用いるこ

とができる。このような発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物などの薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約 8 個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げることができる。具体的には、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルなどを用いることができる。この発光層は、これらの発光材料の 1 種又は 2 種以上からなる 1 層で構成されてもよいし、あるいは該発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB 法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB 法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭 57-51781 号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明の有機 EL 素子における正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界印加で多くの正孔が発光層に注入される。そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の

界面に累積され、発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子が得られる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界が印加された2個の電極間に配置されて、陽極から正孔が注入されたときに、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入・輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

前記正孔伝達化合物としては、例えば、銅フタロシアニンや、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPDA)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、Si、SiC、CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料1種又は2種以上からなる1層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ である。

本発明の有機EL素子における電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の有機EL素子においては、上記本発明化合物を電子注入材料として用いることが

好ましい。本発明化合物が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の電子注入材料化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

本発明の有機EL素子の好ましい実施形態として、電子を輸送する領域又は陰極と有機化合物層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。本発明では、本発明化合物に還元性ドーパントを含有する有機EL素子が好ましい。

ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば様々なものを用いることができ

、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一種類の物質であることが好ましい。

アルカリ金属としては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）、Cs（仕事関数：1.95 eV）等が挙げられる。

アルカリ土類金属としては、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、Ba（仕事関数：2.52 eV）等が挙げられる。

希土類金属としては、Sc、Y、Eu、Tb、Ce等が挙げられる。

アルカリ金属の酸化物としては、Li₂O、LiO、NaO等が挙げられる。

アルカリ金属のハロゲン化物としては、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl、NaCl等が挙げられる。

アルカリ土類金属の酸化物としては、CaO、BaO、SrO、BeO等が挙げられる。

アルカリ土類金属のハロゲン化物としては、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂ 及びBeF₂ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げ

られる。

また、好ましい還元性ドーパントとしては仕事関数が2.9 eV以下のものが好ましく、より具体的には、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ土類金属が挙げられる。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される1種又は2種以上のアルカリ金属であり、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化を達成することができる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮させることができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が達成される。また、アルカリ金属の他にアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される1種又は2種以上の金属化合物を使用しても同様の効果が得られるし、アルカリ金属有機錯体、アルカリ土類金属有機錯体を用いても同様の効果が得られる。

本発明の有機EL素子においては、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体、無機化合物で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。電子注入層を設けることにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属

カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される1種又は2種以上の金属化合物を使用することが好ましい。電子注入層がこれらの金属化合物で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、具体的には、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 などのフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子注入層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn からなる群から選択される1種又は2種以上の元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の1種単独又は2種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物は、微結晶性又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの無機化合物で構成されていれば、より均質な薄膜が形成できるため、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

本発明の有機EL素子における電子注入層は、本発明化合物又は他の電子注入材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上からなる1層で構成されてもよいし、あるいは別

種の化合物からなる2層以上の電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型 α -Si、n型 α -SiCによる電子注入材料を、電子注入層を構成するための電子注入材料として用いることができる。具体的には、例えば、国際特許公開第WO 90/05998号公報に開示されている無機半導体などが挙げられる。

次に、本発明の有機EL素子の作製方法について説明する。好適な例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極型の有機EL素子の作製法について説明する。まず、適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成し、陽極とする。次に、この上にEL素子構成要素である正孔注入層、発光層、電子注入層を、順次、各構成材料からなる薄膜を形成することにより積層して作製する。ここで用いる薄膜形成方法としては、前記のようなスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般に、ポート加熱温度50～400℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μ mの範囲で適宜選択することが望ましい。これらの層の形成後、その上に、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により、陰極用物質からなる、膜厚1 μ m以下、好ましくは50～200 nmの範囲の薄膜を形成し、陰極とすることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入（輸送）層、陽極の順に作製することもできる。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

また、一对の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混在させた形で挟持させた、陽極／発光層／陰極型の有機EL素子の作製方法としては、例えば、適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料と、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル及びポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成して発光層（又は発光帯域）とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成するものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着した後、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成してもよい。

このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として3～50V程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流電流の波形は任意でよい。

本発明の有機EL素子は、本発明の含窒素複素環誘導体を有機化合物層、特に電子注入層に用いることにより、本発明化合物を含む有機化合物層と電極（特に、陰極）との間の付着性が改善される。

上記のように作製された本発明の有機EL素子によれば、高輝度かつ高発光効率が達成できる。

以下、合成例、実施例を記載して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

合成例1：化合物（1-1）の合成

（1）3-アントラセン-9-イル-1-フェニルプロペノンの合成

アントラセン-9-アルデヒド25g（0.12mol）をエタノール800ミリリットルに溶解し、アセトフェノン15g（0.12mol）、28%ナト

リウムメトキシド メタノール溶液 23 g (0.12 mol) を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-アントラセン-9-イル-1-フェニルプロペノン 34.0 g (収率 91%) を得た。

(2) 4-アントラセン-9-イル-2,6-ジフェニルピリミジンの合成

(1) で得た 3-アントラセン-9-イル-1-フェニルプロペノン 20 g (65 mmol) をエタノール 200 ミリリットルに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩 10 g (65 mmol)、水酸化ナトリウム 5.4 g (0.13 mol) を加え、25時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-アントラセン-9-イル-2,6-ジフェニルピリミジン 19.1 g (収率 72%) を得た。

(3) 4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニルピリミジンの合成

(2) で得た 4-アントラセン-9-イル-2,6-ジフェニルピリミジン 19 g (47 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 200 ミリリットルに溶解し、N-ブロモスクシンイミド 9.2 g (52 mmol) を加え、室温で8時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニルピリミジン 14.9 g (収率 66%) を得た。

(4) 2,4-ジフェニル-6-(10-フェニルアントラセン-9-イル)ピリミジン (化合物 1-1) の合成

(3) で得た 4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニルピリミジン 2.0 g (4.1 mmol)、フェニルボロン酸 0.60 g (4.9 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.10 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、析出し

た固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.8 g (収率 91%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 1-1) であり、分子量 484.19 に対し、 $m/e = 484$ であった。

合成例 2 : 4-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン (化合物 1-3) の合成

フェニルボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例 1 と同様の操作を行うことにより、目的物 (化合物 1-3) を得た。

化合物 (1-3) (収率 86%)。マススペクトル (MS) 分析は、分子量 534.21 に対し、 $m/e = 534$ であった。

合成例 3 : 4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン (化合物 1-4) の合成

フェニルボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例 1 と同様の操作を行うことにより、目的物 (化合物 1-4) を得た。

化合物 (1-4) (収率 99%)。マススペクトル (MS) 分析は、分子量 534.21 に対し、 $m/e = 534$ であった。

合成例 4 : 化合物 (1-10) の合成

(1) 3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノンの合成

アントラセン-9-アルデヒド 10 g (48 mmol) をエタノール 300 ミリリットルに溶解し、1-アセチルナフタレン 8.3 g (49 mmol)、28% ナトリウムメトキシド メタノール溶液 9.4 g (49 mmol) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノン 16.6 g (収率 95%) を得た。

(2) 4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジンの合成

(1) で得た 3-アントラセン-9-イル-1-ナフタレン-1-イル-プロペノン 10 g (28 mmol) をエタノール 100 ミリリットルに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩 4.4 g (28 mmol)、水酸化ナトリウム 2.3 g (57 mmol) を加え、25 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン 8.5 g (収率 67%) を得た。

(3) 4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジンの合成

(2) で得た 4-アントラセン-9-イル-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン 8.5 g (19 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 100 ミリリットルに溶解し、N-ブロモスクシンイミド 3.6 g (20 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン 7.2 g (収率 73%) を得た。

(4) 4-ナフタレン-1-イル-6-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-ピリミジン (化合物 1-10) の合成

(3) で得た 4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-6-ナフタレン-1-イル-2-フェニル-ピリミジン 2.2 g (4.1 mmol)、1-ナフタレンボロン酸 0.85 g (5.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫

酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.33 g (収率97%)の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物1-10)であり、分子量584.23に対し、 $m/e = 584$ であった。

合成例5：4-ナフタレン-1-イル-6-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-ピリミジン(化合物1-11)の合成
1-ナフタレンボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合成例4と同様の操作を行うことにより、目的物(化合物1-11)を得た。

化合物(1-11)(収率97%)。マスペクトル(MS)分析は、分子量584.23に対し、 $m/e = 584$ であった。

合成例6：化合物(2-4)の合成

(1) 3-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-プロペノンの合成

4-ブロモベンズアルデヒド15 g (81 mmol)をエタノール300ミリリットルに溶解し、アセトフェノン10 g (83 mmol)、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液15 g (81 mmol)を加え、室温で7時間撹拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-プロペノン19.4 g (収率83%)を得た。

(2) 4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニル-ピリミジンの合成

(1)で得た3-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-プロペノン19 g (67 mmol)をエタノール150ミリリットルに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩10.6 g (69 mmol)、水酸化ナトリウム5.5 g (138 mmol)を加え、12時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニル-ピリミジン15.9 g (収率61%)を得た。

(3) 4-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-

フェニル] - 2, 6 - ジフェニル - ピリミジン (化合物 2 - 4) の合成

(2) で得た 4 - (4 - ブロモフェニル) - 2, 6 - ジフェニル - ピリミジン 1.8 g (4.6 mmol)、10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - ボロン酸 1.6 g (4.6 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.11 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 7 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.1 g (収率 74%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 2 - 4) であり、分子量 610.24 に対し、 $m/e = 610$ であった。

合成例 7 : 化合物 (3 - 3) の合成

(1) 3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノンの合成

アントラセン - 9 - アルデヒド 10 g (48 mmol) をエタノール 300 ミリリットルに溶解し、2 - アセチルピリジン 5.9 g (49 mmol)、28% ナトリウムメトキシド メタノール溶液 9.4 g (49 mmol) を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄し、3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノン 14.2 g (収率 95%) を得た。

(2) 4 - アントラセン - 9 - イル - 2 - フェニル - 6 - ピリジン - 2 - イル - ピリミジンの合成

(1) で得た 3 - アントラセン - 9 - イル - 1 - ピリジン - 2 - イル - プロペノン 10 g (32 mmol) をエタノール 100 ミリリットルに溶解し、ベンズアミジン塩酸塩 5.1 g (33 mmol)、水酸化ナトリウム 2.6 g (65 mmol) を加え、25 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出し

た結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-アントラセン-9-イル-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン 12.4 g (収率 94%) を得た。

(3) 4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジンの合成

(2) で得た 4-アントラセン-9-イル-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン 12 g (30 mmol) を N, N-ジメチルホルムアミド 100 ミリリットルに溶解し、N-ブromosuccinimide 5.9 g (33 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄し、4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン 10.8 g (収率 73%) を得た。

(4) 4-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン (化合物 3-3) の合成

(2) で得た 4-(10-ブromo-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン 2.2 g (4.5 mmol)、1-ナフタレンボロン酸 0.88 g (5.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1, 2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.5 g (収率 99%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 3-3) であり、分子量 535.20 に対し、 $m/e = 535$ であった。

合成例 8 : 4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-フェニル-6-ピリジン-2-イル-ピリミジン (化合物 3-4) の合成

1-ナフタレンボロン酸の代わりに対応するボロン酸を用いた以外は、上記合

成例7と同様の操作を行うことにより、目的物（化合物3-4）を得た。

化合物（3-4）（収率92%）。マススペクトル（MS）分析は、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

合成例9：4'-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-[2, 2'; 6', 2'']ターピリジン（化合物5-4）の合成

4'-クロロ-[2, 2'; 6', 2'']ターピリジン1.8g（6.7mmol）、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸2.0g（5.7mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.14gを1, 2-ジメトキシエタン20ミリリットルに溶解し、2.0M炭酸ナトリウム水溶液9ミリリットルを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.33g（収率84%）の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル（MS）分析の結果、目的物（化合物5-4）であり、分子量535.20に対し、 $m/e = 535$ であった。

合成例10：化合物（6-18）の合成

（1）6-（4-ブロモフェニル）-3-フェニル-[1, 2, 4]トリアジンの合成

2, 4'-ジブロモアセトフェノン5.0g（18mmol）、ベンゾイルヒドラジン4.9g（36mmol）を酢酸20ミリリットルに溶解し、酢酸ナトリウム1.5gを加え、10時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.6g（収率29%）の6-（4-ブロモフェニル）-3-フェニル-[1, 2, 4]トリアジンを得た。

（2）6-[4-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-

フェニル] - 3 - フェニル - [1, 2, 4] トリアジン (化合物 6 - 18) の合成

(1) で得た 6 - (4 - ブロモフェニル) - 3 - フェニル - [1, 2, 4] トリアジン 1.6 g (5.1 mmol)、10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - ボロン酸 1.8 g (5.2 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.10 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 10 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.17 g (収率 43%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 6 - 18) であり、分子量 535.20 に対し、 $m/e = 535$ であった。

合成例 11 : 化合物 (8 - 4) の合成

(1) 2 - (4 - ブロモフェニル) - キノキサリンの合成

2, 4' - ジブロモアセトフェノン 10 g (36 mmol)、1, 2 - フェレンジアミン 4.0 g (37 mmol) をエタノール 20 ミリリットル中で、3.5 時間加熱還流した。反応終了後、生成した結晶をろ別し、エタノールで洗浄し、2 - (4 - ブロモフェニル) - キノキサリンを 4.2 g (収率 41%) を得た。

(2) 2 - (4 - アントラセン - 9 - イル - フェニル) - キノキサリンの合成

(1) で得た 2 - (4 - ブロモフェニル) - キノキサリン 2.0 g (7.0 mmol)、9 - アントラセンボロン酸 1.7 g (7.7 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.16 g を 1, 2 - ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 12 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物を

メタノールで洗淨することにより、2-(4-アントラセン-9-イル-フェニル)-キノキサリン 2.37 g (収率 88%) を得た。

(3) 2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-キノキサリンの合成

(2) で得た 2-(4-アントラセン-9-イル-フェニル)-キノキサリン 2.37 g (6.2 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド 20 ミリリットルに溶解し、N-ブロモスクシンイミド 1.2 g (6.7 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗淨し、2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-キノキサリン 2.24 g (収率 78%) を得た。

(4) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-キノキサリン (化合物 8-4) の合成

(3) で得た 2-[4-(10-ブロモ-アントラセン-9-イル)-フェニル]-キノキサリン 2.2 g (4.8 mmol)、2-ナフタレンボロン酸 0.98 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗淨することにより、2.4 g (収率 99%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 8-4) であり、分子量 508.19 に対し、 $m/e = 508$ であった。

合成例 12 : 化合物 (10-18) の合成

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)-4-フェニル-キノリンの合成

4-ブロモアセトフェノン 5.0 g (25 mmol)、2-アミノベンゾフェノン 5.0 g (25 mmol) をエタノール 50 ミリリットルに溶解し、水酸化

ナトリウム 3.1 g を加え、7 時間加熱還流した。反応終了後、ろ別し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2-（4-ブロモフェニル）-4-フェニルキノリン 5.56 g（収率 61%）を得た。

（2）2-〔4-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-フェニル〕-4-フェニルキノリン（化合物 10-18）の合成

（1）で得た 2-（4-ブロモフェニル）-4-フェニルキノリン 2.0 g（5.6 mmol）、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 2.0 g（5.7 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.10 g を 1, 2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.07 g（収率 64%）の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル（MS）分析の結果、目的物（化合物 10-18）であり、分子量 583.23 に対し、 $m/e = 583$ あった。

合成例 13：化合物（14-7）の合成

（1）2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリジンの合成
2, 4'-ジブロモアセトフェノン 15 g（54 mmol）、2-アミノピリジン 5.2 g（55 mmol）をエタノール 100 ミリリットルに溶解し、炭酸水素ナトリウム 7.0 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、生成した結晶をろ別し、水、エタノールで洗浄し、2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリジン 12.5 g（収率 85%）を得た。

（2）2-〔4-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-フェニル〕-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリジン（化合物 14-7）の合成

（1）で得た 2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ〔1, 2-a〕ピリジン 1.5 g（5.5 mmol）、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-

9-ボロン酸 2.0 g (5.78 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.13 g を 1,2-ジメトキシエタン 30 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8.6 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.2 g (収率 45%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 14-7) であり、分子量 496.19 に対し、 $m/e = 496$ であった。

合成例 14 : 9-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-アクリジン (化合物 13-4) の合成

9-クロロ-アクリジン 1.3 g (6.1 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 2.0 g (5.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.10 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 8 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2.16 g (収率 74%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 13-4) であり、分子量 481.18 に対し、 $m/e = 481$ であった。

合成例 15 : 9-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-アクリジン (化合物 13-11) の合成

9-(4-プロモ-フェニル)-アクリジン 1.6 g (4.8 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 1.6 g (4.6 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶解し、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 7 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、析出した固体をジク

クロロメタンに溶解し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.98 g (収率74%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物13-11)であり、分子量557.21に対し、 $m/e = 557$ であった。

合成例16: 2-[4-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-1)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は同様の操作により、3.4 g (収率78%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-1)であり、分子量446.18に対し、 $m/e = 446$ であった。

合成例17: 2-[4-(10-ビフェニル-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-2)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-ビフェニル-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は同様の操作により、3.4 g (収率81%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-2)であり、分子量522.21に対し、 $m/e = 522$ であった。

合成例18: 2-[4-(10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物14-6)の合成

合成例13の(2)において、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸の代わりに、10-ナフタレン-1-イル-アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2.6 g (収率72%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物14-6)であり、分子量496.19に対し、 $m/e = 496$ であった。

合成例 19 : (化合物 14-5) の合成

(1) 2-[4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

4'-ヨードアセトフェノン 20 g (81 mmol) を酢酸 200 ミリリットルに溶かし、氷冷下で、臭素 12.8 g (81 mmol) を加え、15℃で3時間攪拌した。臭素の色が消失した後、水を加え、析出した固体をろ過し、粗 2-ブロモ-4'-ヨードアセトフェノン 27 g を得た。

得られた粗 2-ブロモ-4'-ヨードアセトフェノン 27 g (83 mmol)、2-アミノピリジン 8.0 g (85 mmol) をエタノール 200 ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム 10 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2-(4-ヨードフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン 21 g (収率 82%) を得た。

2-(4-ヨードフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン 10.6 g (33 mmol)、10-ブロモアントラセン-9-ボロン酸 10 g (33 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.77 g を 1, 2-ジメトキシエタン 100 ミリリットルに溶かし、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 50 ミリリットルを加え、7 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-[4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン 11.7 g (収率 78%) を得た。

(2) 2-[4-(10-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル)-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 14-5) の合成

2-[4-(10-ブロモアントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン 2.5 g (5.5 mmol)、[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-ボロン酸 1.6 g (5.8 mmol)、テトラキス(トリフェニル)

ルホスフィン) パラジウム 0.13 g を 1, 2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶かし、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 9 ミリリットルを加え、8 時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2.4 g (収率 71%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル (MS) 分析の結果、目的物であり、分子量 598.24 に対し、 $m/e = 598$ であった。

合成例 20: 2-[4-(10-フェナントレン-9-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 14-8) の合成

合成例 19 において、[1,1';3',1''] ターフェニル-5'-ボロン酸の代わりに、9-フェナントレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2.4 g (収率 78%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 14-8) であり、分子量 446.18 に対し、 $m/e = 446$ であった。

合成例 21: 2-[4-(10-フルオランテン-3-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 14-9) の合成

合成例 19 において、[1,1';3',1''] ターフェニル-5'-ボロン酸の代わりに、3-フルオランテンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2.5 g (収率 93%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 14-9) であり、分子量 570.21 に対し、 $m/e = 570$ であった。

合成例 22: (化合物 15-1) の合成

(1) 2-(4-ブロモフェニル)-3-メチル-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

4'-ブロモプロピオフェノン 5.0 g (23 mmol) を 酢酸 50 ミリリ

ットルに溶かし、氷冷下で、臭素 3.7 g (23 mmol) を加え、10℃で3時間攪拌した。臭素の色が消失した後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた結晶をヘキサンで洗浄し、2, 4'-ジブロモプロピオフェノン 4.3 g (収率 63%) を得た。

得られた 2, 4'-ジブロモプロピオフェノン 4.3 g (15 mmol)、2-アミノピリジン 1.4 g (15 mmol) をエタノール 50 ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム 1.9 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られたシロップをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-(4-ブロモフェニル)-3-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 1.6 g (収率 37%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-3-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 15-1) の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモフェニル)-3-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.9 g (収率 70%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 15-1) であり、分子量 510.23 に対し、 $m/e = 510$ であった。

合成例 23: (化合物 15-3) の合成

(1) 2-(4-ブロモフェニル)-6-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

2, 4'-ジブロモアセトフェノン 5 g (18 mmol)、2-アミノ-5-ピコリン 2.0 g (19 mmol) をエタノール 30 ミリリットルに溶かし、炭酸水素

ナトリウム 2.9 g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、2-(4-ブロモフェニル)-6-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 4.2 g (収率 81%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 15-3) の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモフェニル)-6-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.6 g (収率 55%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 15-3) であり、分子量 510.23 に対し、 $m/e = 510$ であった。

合成例 24 : (化合物 15-4) の合成

(1) 2-(4-ブロモフェニル)-7-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

合成例 23 の (1) において、2-アミノ-5-ピコリンの代わりに 2-アミノ-4-ピコリンを用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモフェニル)-7-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 2.8 g (収率 54%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-7-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 15-4) の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモフェニル)-7-メチルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.6 g (収率 57%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の

結果、目的物（化合物 15-4）であり、分子量 510.21 に対し、 $m/e = 510$ であった。

合成例 25：（化合物 15-5）の合成

（1）2-（4-ブロモフェニル）-8-メチルーイミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

合成例 23 の（1）において、2-アミノ-5-ピコリンの代わりに2-アミノ-3-ピコリンを用いた以外は同様の操作により、2-（4-ブロモフェニル）-8-メチルーイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 3.5 g（収率 68%）を得た。

（2）2-[4-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-フェニル]-8-メチルーイミダゾ[1, 2-a]ピリジン（化合物 15-5）の合成

合成例 13 の（2）において、2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの代わりに、2-（4-ブロモフェニル）-8-メチルーイミダゾ[1, 2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、1.8 g（収率 64%）の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル（MS）分析の結果、目的物（化合物 15-5）であり、分子量 510.21 に対し、 $m/e = 510$ であった。

合成例 26：（化合物 16-3）の合成

（1）2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ[2, 1-a]イソキノリンの合成

合成例 23 の（1）において、2-アミノ-5-ピコリンの代わりに1-アミノイソキノリンを用いた以外は同様の操作により、2-（4-ブロモフェニル）-イミダゾ[2, 1-a]イソキノリン 5.1 g（収率 88%）を得た。

（2）2-[4-（10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル）-フェニル]-イミダゾ[2, 1-a]イソキノリン（化合物 16-3）の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [2, 1-a] イソキノリンを用いた以外は同様の操作により、2.2 g (収率 72%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 16-3) であり、分子量 546.21 に対し、 $m/e = 546$ であった。

合成例 27: (化合物 16-7) の合成

(1) 2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリミジンの合成

合成例 23 の (1) において、2-アミノ-5-ピコリンの代わりに 2-アミノピリミジンを用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリミジン 4.1 g (収率 83%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ [1, 2-a] ピリミジン (化合物 16-7) の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリミジンを用いた以外は同様の操作により、1.7 g (収率 62%) の黄色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 16-7) であり、分子量 497.19 に対し、 $m/e = 497$ であった。

合成例 28: (化合物 19-1) の合成

(1) 2-(3-ブロモフェニル)-イミダゾ [1, 2-a] ピリジンの合成

3'-ブロモアセトフェノン 10 g (50 mmol) を酢酸 20 ミリリットルに溶かし、約 5~10℃ で臭素 7.0 g (44 mmol) を加え、臭素の色が消失するまで、4 時間、約 5~10℃ で攪拌した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去

し得られた粗 2, 3' -ジブロモアセトフェノンをエタノール 30 ミリリットルに溶かし、2-アミノピリジン 5.0 g (53 mmol)、炭酸水素ナトリウム 7.0 g を加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(3-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン 3.5 g (収率 26%) を得た。

(2) 2-[3-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-イミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 19-1) の合成

合成例 13 の (2) において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの代わりに、2-(3-ブロモフェニル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.3 g (収率 91%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物 (化合物 19-1) であり、分子量 496.19 に対し、 $m/e = 496$ であった。

合成例 29 : (化合物 19-5) の合成

(1) 2-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

塩化アルミニウム 4.3 g (32 mmol) を 1, 2-ジクロロエタン 30 ミリリットルに入れ、氷冷下で、塩化アセチル 2.0 g (25 mmol)、ついで 4-ブロモビフェニル 5.0 g (21 mmol) を 1, 2-ジクロロエタン 20 ミリリットルに溶かした溶液を添加した。そのまま、氷冷下で、4 時間撹拌した。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗 1-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-エタノン 5.9 g を得た。

得られた 1-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-エタノンを酢酸 20 ミリリットルと四塩化炭素 10 ミリリットルに溶かし、約 5℃ で臭素 3.0 g (19 mmol) を加え、3 時間、約 5~10℃ で撹拌した。そして 1 晩放置した

。反応終了後、水を加え、ジクロロメタンで抽出した。さらに、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、2-ブロモ-1-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-エタノン6.7 g (収率89%)の白色結晶として得た。

2-ブロモ-1-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-エタノン6.7 g (19 mmol) エタノール50ミリリットルに溶かし、2-アミノピリジン2.1 g (22 mmol)、炭酸水素ナトリウム5.0 gを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジン5.5 g (収率84%)を黄色結晶として得た。

(2) 2-[4'-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-ビフェニル-4-イル]-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物19-5)の合成

合成例13の(2)において、2-(4-ブロモフェニル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、2.6 g (収率63%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、目的物(化合物19-5)であり、分子量572.23に対し、 $m/e = 572$ であった。

合成例30：(化合物26-8)の合成

(1) 6-ブロモ-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

臭化フェナシル5.8 g (29 mmol)、2-アミノ-5-ブロモピリジン5.0 g (29 mmol)をエタノール50ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム3.6 gを加え、6時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、エタノールで洗浄し、6-ブロモ-2-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.4 g (収率81%)を得た。

(2) 6-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-2-ブ

フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 26-8)

6-ブロモ-2-フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 2.0 g (7.3 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 2.5 g (11 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.17 g を 1,2-ジメトキシエタン 20 ミリリットルに溶かし、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 11 ミリリットルを加え、7 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2.7 g (収率 75%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物であり、分子量 496.19 に対し、 $m/e = 496$ であった。

合成例 31: (化合物 2-7' の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジンの合成

2-アミノ-5-ブロモピリジン 5.0g (29mmol)、フェニルボロン酸 3.6g (30mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.67g を 1,2-ジメトキシエタン 90 ミリリットルに溶かし、2.0M 炭酸ナトリウム水溶液 45 ミリリットルを加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、酢酸エチルに溶かし、ろ過した後、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗 5-フェニル-2-アミノピリジン 4.0g を得た。

得られた粗 5-フェニル-2-アミノピリジンと 2,4'-ジブロモアセトフェノン 6.5 g (23 mmol) をエタノール 50 ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム 3.7g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 3.1g (収率 31%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン (化合物 2-7') の合成

2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニルイミダゾ[1, 2-a]ピリジン 4.0g (11 mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 4.0g (11 mmol)、テ

トラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.27g を1,2-ジメトキシエタン40ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液 18 ミリリットルを加え、7時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、4.9g（収率76%）の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量572.23に対し、 $m/e=572$ であり、目的物であることを確認した。

合成例 3 2 : (化合物 3 - 3' の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)-6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

合成例 3 1 の (1) において、フェニルボロン酸の代わりに、2-ビフェニルボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン4.0g（収率54%）を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン（化合物 3 - 3' ）の合成

合成例 3 1 の (2) において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.7g（収率91%）の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量648.26に対し、 $m/e=648$ であり、目的物であることを確認した。

合成例 3 3 : (化合物 3 - 4' の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

合成例 3 1 の (1) において、フェニルボロン酸の代わりに、[1,1';3',1'']ターフェニルボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-プロモ-フェニル)-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.3g（収率73%）を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン (化合物 3-4') の合成

合成例 31 の (2) において、2-(4-ブromo-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブromo-フェニル)-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、2.8g (収率69%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、分子量724.29に対し、 $m/e=724$ であり、目的物であることを確認した。

合成例 34 : (化合物 3-5' の合成)

(1) 2-(4-ブromo-フェニル)-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

合成例 31 の (1) において、フェニルボロン酸の代わりに、1-ナフタレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブromo-フェニル)-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン9.2g (収率80%) を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン (化合物 3-5') の合成

合成例 31 の (2) において、2-(4-ブromo-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブromo-フェニル)-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、4.3g (収率90%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、分子量622.24に対し、 $m/e=622$ であり、目的物であることを確認した。

合成例 35 : (化合物 3-6' の合成)

(1) 2-(4-ブromo-フェニル)-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

合成例 31 の (1) において、フェニルボロン酸の代わりに、2-ナフタレンボ

ロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン9.9g(収率86%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物3-6')の合成

合成例31の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.6g(収率83%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量622.24に対し、 $m/e=622$ であり、目的物であることを確認した。

合成例36：(化合物3-7'の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

合成例31の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、9-フェナントレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン7.3g(収率95%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物3-7')の合成

合成例31の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、2.7g(収率73%)の黄色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量672.26に対し、 $m/e=672$ であり、目的物であることを確認した。

合成例37：(化合物7-8'の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)-6,8-ジフェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

2-アミノ-3,5-ジプロモピリジン 5.0g (20mmol)、フェニルボロン酸 5.0g (41

mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.92gを1,2-ジメトキシエタン130ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液62ミリリットルを加え、6時間加熱環流した。反応終了後、酢酸エチルに溶かし、ろ過した後、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗3,5-ジフェニル-2-アミノ-ピリジン8.9gを得た。

得られた粗3,5-ジフェニル-2-アミノ-ピリジンと2,4'-ジブロモアセトフェノン5.5g(20mmol)をエタノール80ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム3.0gを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.9g(収率82%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6,8-ジフェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物7-8')の合成

合成例31の(2)において、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモ-フェニル)-6,8-ジフェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.2g(収率86%)の黄色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量648.26に対し、 $m/e=648$ であり、目的物であることを確認した。

合成例38：(化合物9-7'の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジンの合成

2-アミノ-5-ブロモピリジン5.5g(32mmol)、フェニルボロン酸4.3g(35mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.80gを1,2-ジメトキシエタン100ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液50ミリリットルを加え、8時間加熱環流した。反応終了後、ろ過した後、有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗5-フェニル-2-アミノ-ピリミジン6.2gを得た。

得られた粗5-フェニル-2-アミノ-ピリミジンと2,4'-ジブromoアセトフェノン 8.0g (29 mmol)、をエタノール 100ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム3.7gを加え、3 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4-ブromo-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジン5.4g (収率49%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジン (化合物9-7') の合成

2-(4-ブromo-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジン 3.0g (8.6mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 3.0g (8.6mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.20gを1,2-ジメトキシエタン30ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液13ミリリットルを加え、7 時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノール、トルエンで洗浄し、3.0g (収率62%) の黄白色固体を得た。このものは、マスペクトル(MS)分析の結果、分子量573.22に対し、 $m/e = 573$ であり、目的物であることを確認した。

実施例 1 (本発明化合物を電子注入層に用いた有機EL素子の作製)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で5 分間超音波洗浄した後、30 分間UVオゾン洗浄した。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下「TPD232膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第1の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。TPD232膜の成膜に続けてこのTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜

(以下「NPD膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に膜厚40nmで4', 4"-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)-9, 10-ジフェニルアントラセン(以下「DPVDPAN」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このDPVDPAN膜は、発光層として機能する。そしてDPVDPAN膜の成膜に続けて、このDPVDPAN膜上に膜厚10nmの本発明化合物(1-3)を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物(1-3)膜は、電子注入層として機能する。この後、Li(Li源: サエスゲッター社製)を二元蒸着させ、化合物(1-3): Li膜を成膜速度1.6Å/秒: 1Å/分で膜厚10nmの電子注入層(又は陰極)を形成した。この化合物(1-3): Li膜上に金属Alを蒸着し、膜厚130nmの金属陰極を形成し有機EL素子を得た。

実施例 2 ~ 15

実施例1における化合物(1-3)の代わりに、表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

比較例 1

実施例1における化合物(1-3)の代わりに、Alq(8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

(有機EL素子の評価)

上記実施例1~15及び比較例1で得られた有機EL素子について、下記表1に記載された直流電圧を印加した条件で、発光輝度、発光効率を測定した。それらの評価結果を表1に示す。

表 1

	電子注入層 の化合物	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)
実施例1	化合物1-3	7.5	3.09	119	3.85
実施例2	化合物1-4	6.0	4.39	237	5.40
実施例3	化合物14-7	3.7	7.74	532	6.87
実施例4	化合物14-1	3.0	2.00	127	6.40
実施例5	化合物14-2	3.0	2.10	146	7.10
実施例6	化合物14-6	3.3	1.90	139	7.30
実施例7	化合物14-9	4.2	2.60	150	5.80
実施例8	化合物15-1	3.0	1.40	93	6.80
実施例9	化合物15-3	3.5	3.30	242	7.40
実施例10	化合物15-4	3.5	4.60	330	7.20
実施例11	化合物15-5	3.5	3.00	222	7.40
実施例12	化合物16-3	3.5	2.70	200	7.50
実施例13	化合物19-1	3.0	1.70	123	7.30
実施例14	化合物19-5	4.0	2.20	137	6.20
実施例15	化合物26-8	4.8	3.40	178	5.30
比較例1	Alq	6.0	5.20	190	3.75

上記表1の結果から、上記の化合物を電子注入材料として用いることで、極めて高発光効率の素子を製造できることがわかる。

実施例16（本発明化合物を発光層に用いた有機EL素子の作製）

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄した。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第1の正孔注入層（正孔輸送層）として機能する。TPD232膜の成膜に続けてこのTPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層（正孔輸送層）として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に

膜厚 40 nm で本発明化合物 (14-7) を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物 (14-7) 膜は、発光層として機能する。そしてこの後、Li (Li 源 : サエスゲッター社製) を二元蒸着させ、化合物 (14-7) : Li 膜を成膜速度 $1.6 \text{ \AA}/\text{秒} : 1 \text{ \AA}/\text{分}$ で膜厚 20 nm の電子注入層 (陰極) を形成した。この化合物 (14-7) : Li 膜上に金属 Al を蒸着させ膜厚 130 nm の金属陰極を形成し有機 EL 発光素子を得た。この素子は直流電圧 4.6 V で発光輝度 $1030 \text{ cd}/\text{m}^2$ 、 $3.05 \text{ cd}/\text{A}$ の青色発光が得られた。

実施例 17

実施例 16 において化合物 (14-7) の代わりに、合成例で得られた化合物 (1-3) を用いて有機 EL 素子を作製した。

(有機 EL 素子の評価)

上記実施例 16 及び 17 で得られた有機 EL 素子について、下記表 2 に記載された直流電圧を印加した条件で、発光輝度、発光効率、色度を測定した。それらの評価結果を表 2 に示す。

表 2

	発光層 の化合物	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	色 度
実施例 16	化合物 14-7	4.6	33.80	1,030	3.05	(0.186, 0.212)
実施例 17	化合物 1-3	6.5	4.80	103	2.15	(0.229, 0.325)

上記表 2 の結果から、上記化合物は、発光層として使用しても十分な効果を発揮することがわかる。

実施例 18

実施例 1 において、化合物 (1-3) の代わりに化合物 (2-7') を用い、電子注入層又は陰極として化合物 (2-7') : Li 膜を成膜速度 $1.5 \text{ \AA}/\text{s} : 1 \text{ \AA}/\text{min}$ で膜厚 10 nm 形成した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、表 3 に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度

、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表 3 に示す。

実施例 19 ～ 21（本発明化合物を電子注入層に用いた有機 EL 素子の作製）

実施例 18 において、化合物（2-7'）の代わりに表 3 に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、表 3 に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表 3 に示す。

比較例 2（有機 EL 素子の作製）

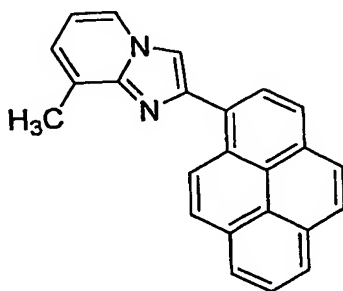
実施例 18 において、化合物（2-7'）の代わりに 8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体（Al q）を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、表 3 に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表 3 に示す。

比較例 3（有機 EL 素子の作製）

実施例 18 において、化合物（2-7'）の代わりに、特開2001-6887号公報に記載の下記化合物 A を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、表 3 に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表 3 に示す。



化合物A

表 3

	電子注入材料の種類	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	色 度	発光色
実施例18	化合物2-7'	3.8	2.8	192	6.8	(0.146,0.157)	青
実施例19	化合物3-5'	3.8	3.1	208	6.6	(0.144,0.152)	青
実施例20	化合物3-6'	4.0	2.5	150	6.1	(0.147,0.161)	青
実施例21	化合物7-8'	3.3	2.2	167	7.4	(0.150,0.170)	青
比較例2	Alq	6.0	5.2	190	3.8	(0.149,0.164)	青
比較例3	化合物A	7.0	3.2	135	4.2	(0.144,0.144)	青

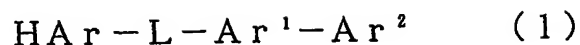
表3より、本発明の含窒素複素環誘導体を電子注入材料として用いた実施例18～21の有機EL素子は、比較例2及び3に比べはるかに低電圧でありながら、発光輝度及び発光効率が高い。

産業上の利用可能性

本発明によれば、本発明の含窒素複素環誘導体を、有機EL素子の有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、低電圧でありながら、素子の高輝度化、高発光効率化及び電極との付着性改善による長期安定化が達成され、長寿命化された有機EL素子が提供される。

請求の範囲

1. 一般式 (1)



(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、

Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、

Ar²は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。)で表される含窒素複素環誘導体。

2. 前記一般式 (1) において、

Lが、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

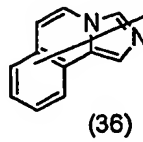
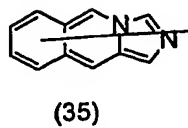
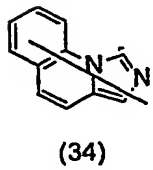
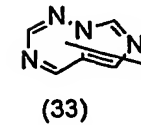
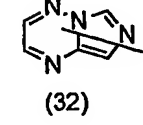
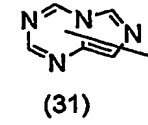
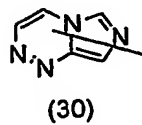
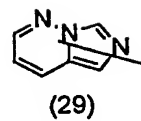
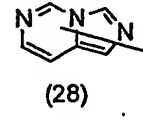
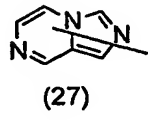
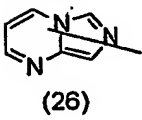
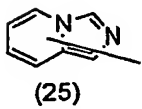
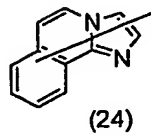
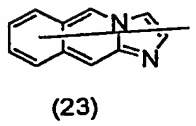
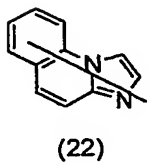
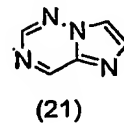
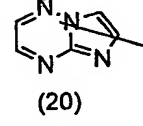
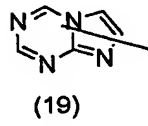
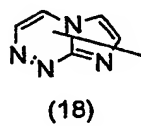
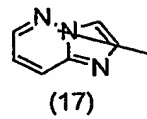
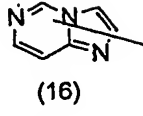
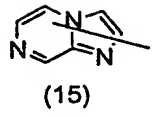
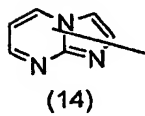
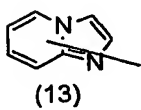
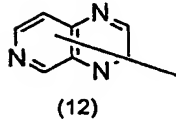
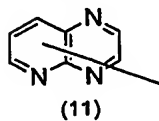
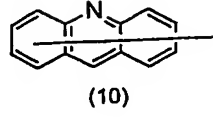
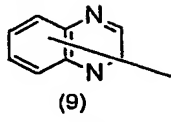
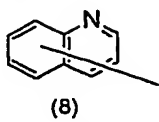
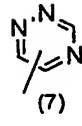
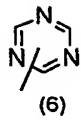
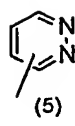
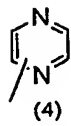
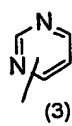
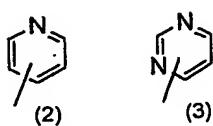
Ar¹が、置換基を有していてもよい炭素数10～60の2価の縮合芳香族炭化水素基である請求項1に記載の含窒素複素環誘導体。

3. 前記一般式 (1) において、

Lが、単結合であり、

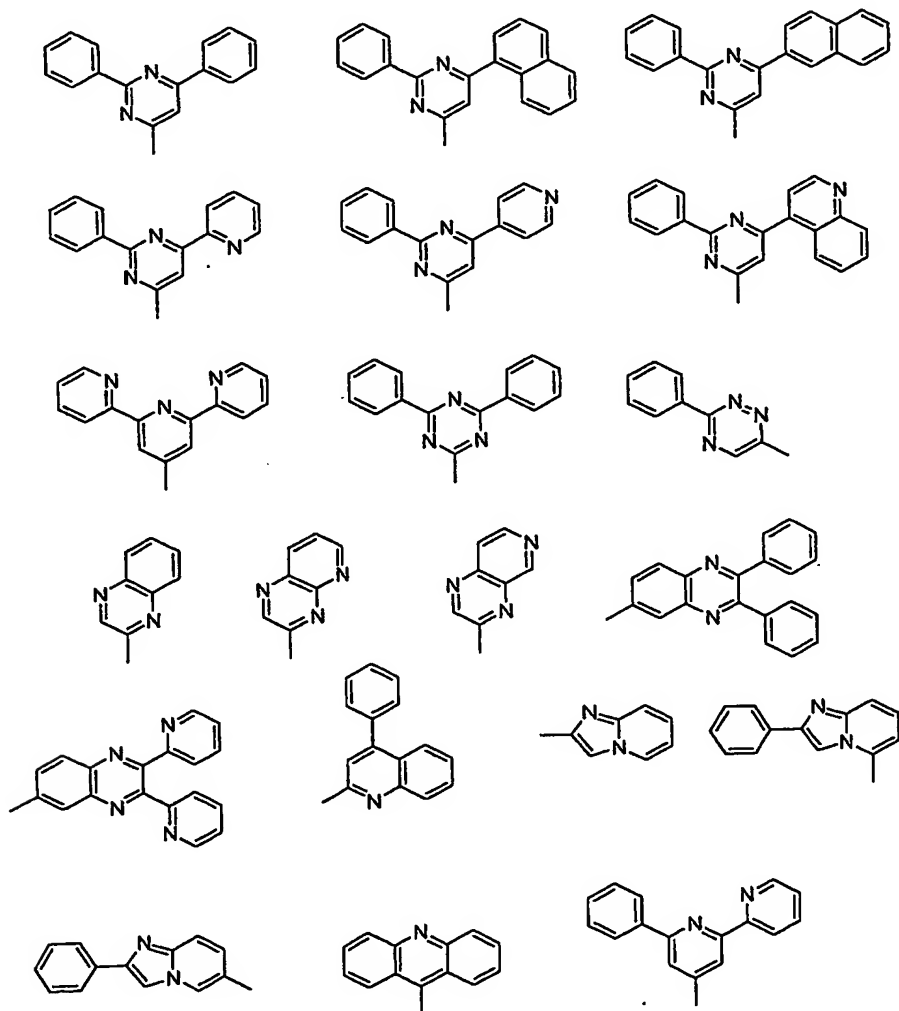
Ar¹が、置換基を有していてもよい炭素数11～60の2価の縮合芳香族炭化水素基である請求項1に記載の含窒素複素環誘導体。

4. HArが、下記一般式 (2) ～ (36)



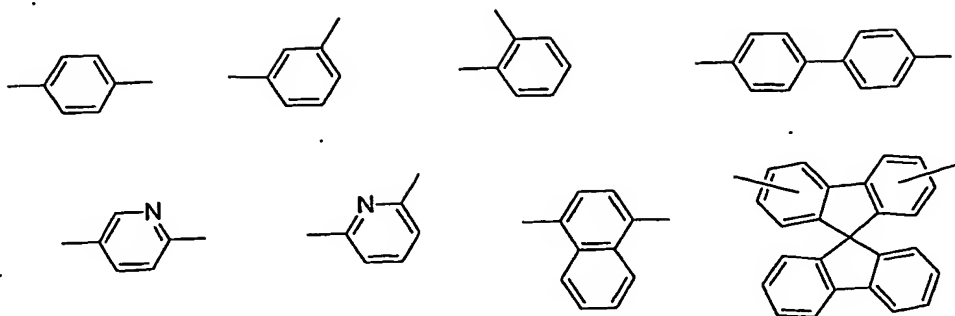
(式中、それぞれの複素環中の炭素原子は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。) で表される含窒素複素環基から選択されるいずれかの基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

5. HAr が、



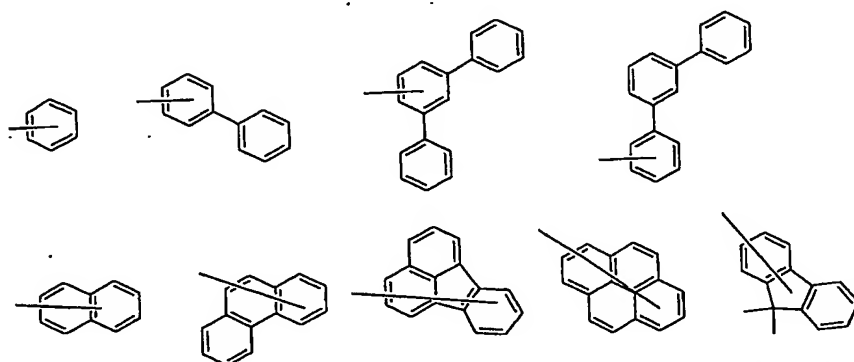
からなる群から選択される基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

6. Lが、



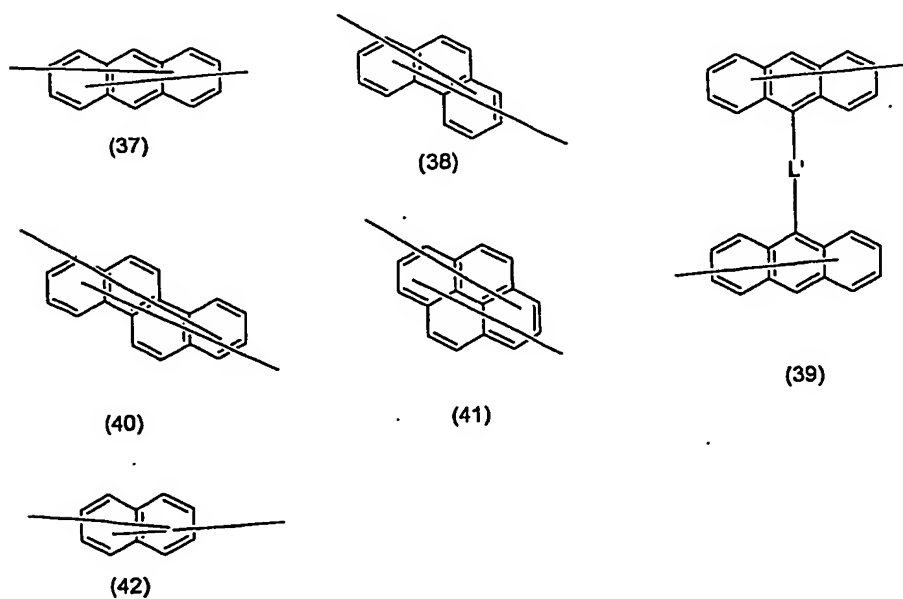
からなる群から選択される基である請求項1に記載の含窒素複素環誘導体。

7. Ar²が、



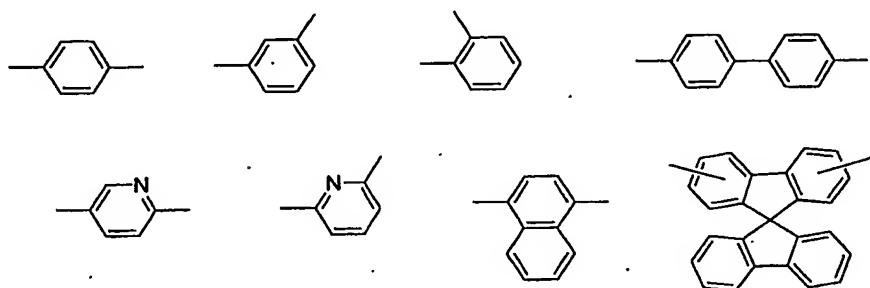
からなる群から選択される基である請求項1に記載の含窒素複素環誘導体。

8. Ar¹が、下記一般式(37)~(42)



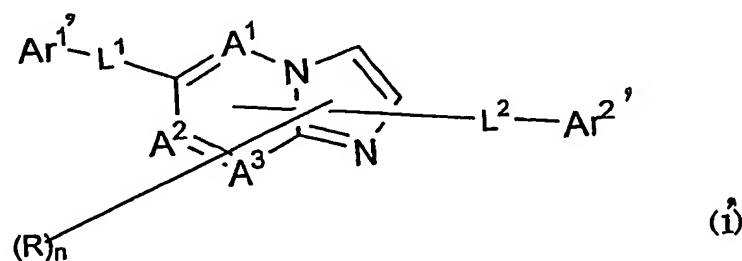
(式中、それぞれの縮合環は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 12～80 のジアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数 6～40 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3～40 のヘテロアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 18～120 のジアリールアミノアリール基からなる結合基が結合していてもよく、該結合基が複数ある場合は、該結合基は互いに同一でも異なってもよい。

L' は、単結合、又は



からなる群から選択される基である。) で表される縮合環基から選択されるいずれかの基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

9. 下記一般式 (1') で表される含窒素複素環誘導体。



(式中、A¹～A³ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

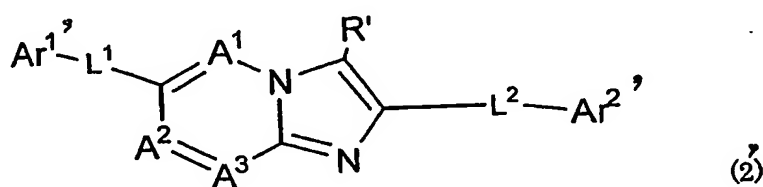
Ar^{1'} は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、Ar^{2'} は、水素原

子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、 n は 0～5 の整数であり、 n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なってもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。）

10. 下記一般式 (2') で表される含窒素複素環誘導体。



(式中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

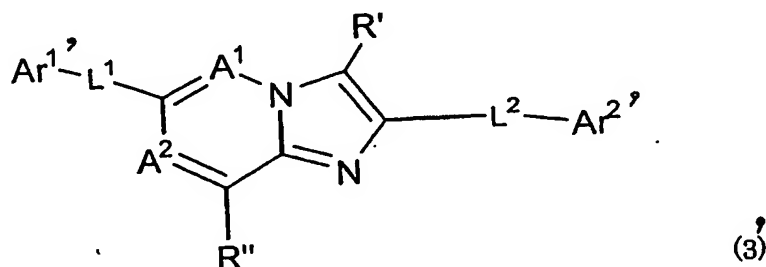
$Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{2'}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～2

0 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R' は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基である。)

11. 下記一般式 (3') で表される含窒素複素環誘導体。



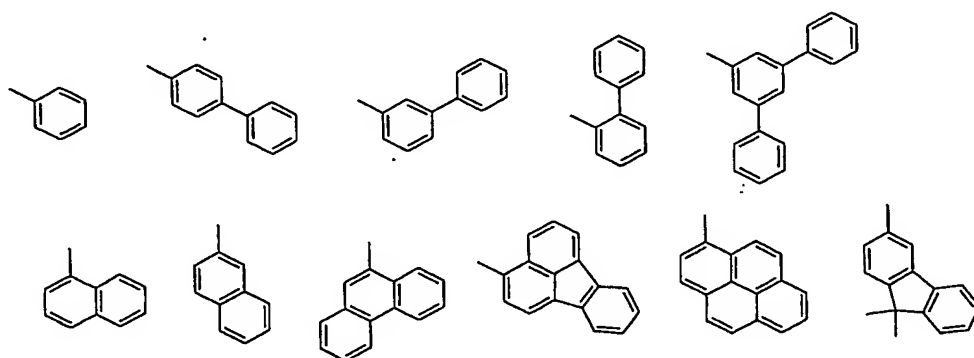
(式中、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$Ar^{1'}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基であり、 $Ar^{2'}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基である。ただし、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

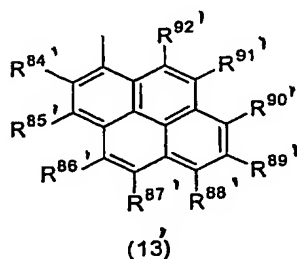
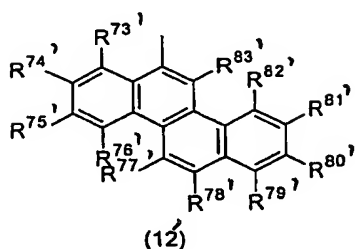
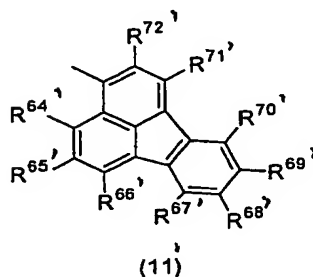
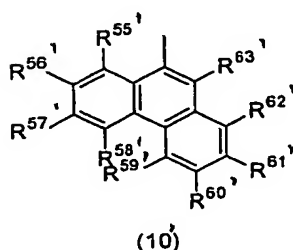
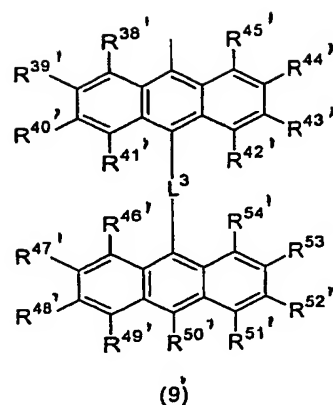
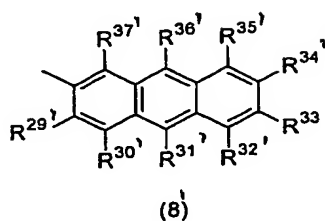
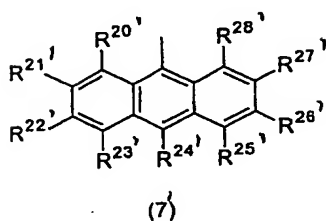
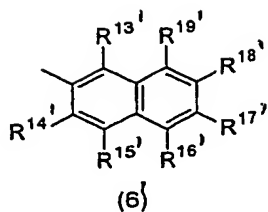
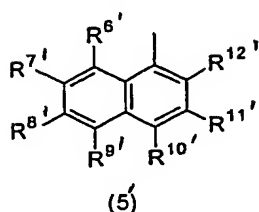
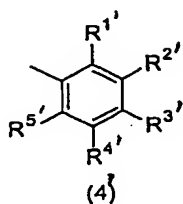
R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 60 のアリアル基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 60 のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、 R' 及び R'' は同一でも異なってもよい。）

12. 前記 L^1 及び／又は L^2 が、



からなる群から選ばれる基である請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

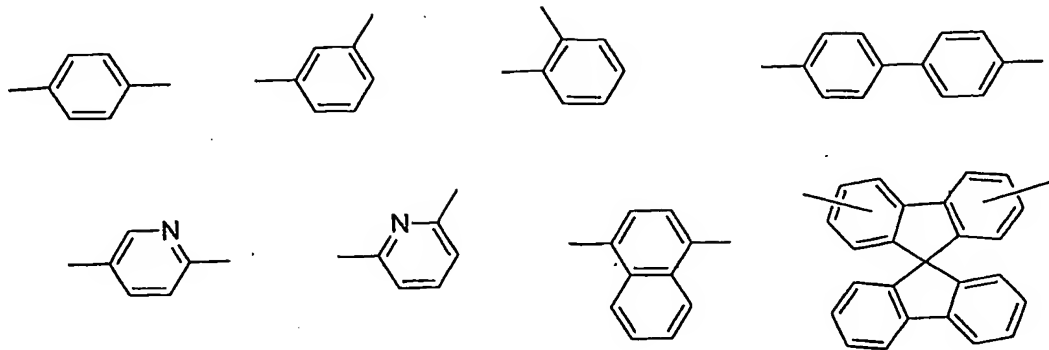
13. 前記 Ar' が、下記一般式 (4') ～ (13') のいずれかで表される基である請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。



(式中、 $R^{1'} \sim R^{92'}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 40 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 12 ～ 80 のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 40 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 40 のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 18 ～ 120 の

ジアリールアミノアリール基、

L³ は、単結合及び



からなる群から選ばれる基である。)

14. 請求項1及び9～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

15. 一対の電極間に挟持された、発光層を含む少なくとも1層の有機化合物層を有する有機EL素子であって、請求項1及び9～11のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を、該有機化合物層の少なくとも1層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 前記含窒素複素環誘導体が、発光帯域に含有される請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

17. 前記含窒素複素環誘導体が、発光層に含有される請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

18. 前記含窒素複素環誘導体が、電子注入材料及び／又は電子輸送材料として用いられる請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 前記電子注入材料及び／又は電子輸送材料を含有する層が、還元性ドーパントを含有する請求項18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20. 前記還元性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属の

ハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一種類の物質である請求項 19 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/22, 215/04, 219/02, 239/26, 241/42, 251/24,
253/06, 401/04, 471/04, 487/04, C09K11/06, H05B33/14,
33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/22, 215/04, 219/02, 239/26, 241/42, 251/24,
253/06, 401/04, 471/04, 487/04, C09K11/06, H05B33/14,
33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-35664 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 09 February, 2001 (09.02.01), Full text; particularly, Claim 7; illustrative compounds A-28, 32, 53, 81, 92, 114, B-15, A-27, 49, 63, 64, 71-75, 94, 100, 117 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 9-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2001-43978 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 16 February, 2001 (16.02.01), Full text; particularly, Claim 7; illustrative compounds A-49, A-50, 51, 70, 75, 76 (Family: none)	1, 4, 7, 9, 10, 12-20 1-3, 6-8, 14-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-6877 A (Toray Industries, Inc.), 12 January, 2001 (12.01.01), Full text; particularly, Claim 2; compounds in Par. Nos. [0031] to [0035], [0037] to [0041]; examples 3, 4 (Family: none)	1, 3-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2002-235075 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text; particularly, compounds in Par. Nos. [0024] to [0026]; examples 1, 4, 5 (Family: none)	1-3, 6-8, 14-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2001-223082 A (Toray Industries, Inc.), 17 August, 2001 (17.08.01), Full text; particularly, compounds in Par. Nos. [0036], [0037]; examples 2, 4, 6 (Family: none)	1, 3, 7, 8, 14-20 1, 3, 7, 8, 14-20
X Y	WO 02/088274 A1 (LG CHEM., LTD.), 07 November, 2002 (07.11.02), Full text; particularly, examples (for example, CAS RN: 474688-30-7, 474688-32-9, 474688-35-2, 474688-36-3) & EP 1294823 A1	1-4, 6, 8, 14-20 1-3, 6, 8, 14-20
X	WO 02/100977 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 December, 2002 (19.12.02), Full text; particularly, compounds 1 to 27 & JP 2003-55652 A	1, 2, 6, 7, 14-20
X	US 5077142 A (RICOH CO., LTD.), 31 December, 1991 (31.12.91), Full text; particularly, Claim 5 (Family: none)	1, 4, 14-20
X	US 6461747 B1 (FUJI PHOTO CO., LTD.), 08 October, 2002 (08.10.02), Full text; particularly, columns 21 to 60 & JP 2001-335776 A & US 2003/091861 A1	1, 2, 6, 8, 14-20
X	JP 11-329732 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Full text; particularly, Claim 3; examples 2, 3 (Family: none)	1, 2, 6, 8, 14-20
X	JP 10-152676 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text; particularly, Par. No. [0029] (Family: none)	1, 2, 6, 8, 14-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1061112 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 20 December, 2000 (20.12.00), Full text; particularly, compound 67 & WO 00/39247 A1 & US 2003/072966 A1 & JP 2001-52868 A	1, 2, 6, 14-20
X	JP 2002-265938 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text; particularly, table 1 (Family: none)	1, 3, 7, 8, 14-20
X	EP 1221434 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text; particularly, compounds B-3, 4, 8, 20, 34 & US 2003/087126 A1 & WO 02/14244 A1 & JP 2002-154993 A	1-4, 8, 14-20
X	JP 2001-110572 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text; particularly, examples 18, 19, 21 (Family: none)	1, 3, 8, 14-20
X	EP 1167488 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 02 January, 2002 (02.01.02), Full text; particularly, compounds EM6, 27, 28 & US 6534199 B1 & WO 01/21729 A1	1-3, 8, 14-20
X	JP 11-111458 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 23 April, 1999 (23.04.99), Full text; particularly, table 1, compounds 6, 11, 12, 26 (Family: none)	1-5, 8, 14-20
X	EP 786926 A2 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 30 July, 1997 (30.07.97), Full text; particularly, table 1, compounds 13 to 19 & US 5811834 A & JP 9-268283 A	1, 2, 6, 8, 14-20
E, X E, A	JP 2003-277743 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text; particularly, compounds in Par. Nos. [0012] to [0015] (Family: none)	1, 4-6, 14-20 2, 3, 7-13
P, X P, A	JP 2003-238534 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text; particularly, compounds in Par. No. [0030] (Family: none)	1, 3, 7, 8, 14-20 2, 4-6, 9-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2003-229273 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text; particularly, compounds in Par. Nos. [0077] to [0080], [0083], [0246], [0247], [0257] to [0262] (Family: none)	1-4, 6, 8, 14-20 5, 7, 9-13
P,X P,A	JP 2003-128651 A (MITSUI CHEMICALS, INC.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text; particularly, compounds in Par. Nos. [0081] to [0195] (Family: none)	1-3, 7, 8, 14-20 4-6, 9-13
P,X P,A	JP 2003-109765 A (Canon Inc.), 11 April, 2003 (11.04.03), Full text; particularly, compounds 15, 18 in Par. No. [0056]; compounds 39, 42 in Par. No. [0060] (Family: none)	1, 3, 7, 8, 14-20 2, 4-6, 9-13
P,X P,A	JP 2003-109763 A (Canon Inc.), 11 April, 2003 (11.04.03), Full text; particularly, compounds 10 in Par. No. [0113] (Family: none)	1, 3, 8, 14-20 2, 4-7, 9-13
X A	US 4965302 A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 23 October, 1990 (23.10.90), Full text; particularly, preparation examples; examples & EP 335595 A2 & JP 1-247451 A & JP 1-247452 A	1, 2, 6, 8 3-5, 7, 9-20
X A	WO 00/78726 A1 (ELI LILLY AND CO.), 28 December, 2000 (28.12.00), Full text; particularly, examples 193, 195, 201 to 209, 294 & GB 2351081 A	1, 4, 9-13 2, 3, 5-8, 14-20
X A	HAN, Xiaochun et al., The isoxazole as a linchpin for molecules that target folded DNA conformations: selective lateral lithiation and palladation, Tetrahedron Letters, 2002, Vol.43, No.43, pages 7673 to 7677, compounds 6 to 8 in Scheme 1.	1, 3, 7, 8 2, 4-6, 9-20
X A	AOYAMA, Yasuhiro et al., Crystal Engineering of Stacked Aromatic Columns. Three-Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks, Journal of the American Chemical Society, 1996, Vol.118, No.24, pages 5562 to 5571, compound 2 in Scheme 1.	1, 3, 4, 8 2, 5-7, 9-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DODGE, Jeffrey A. et al., Regioselective synthesis of substituted rubrenes, Journal of Organic Chemistry, 1990, Vol.55, No.13, p.4190-8, compound 47 in table II.	1,3,4,7 2,5,6,8-20
X A	FORRESTER, Alexander R. et al., Iminyls. Part 4. Intramolecular abstraction of benzylic hydrogen by diaryliminyls, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), 1979, No.3, p.621-31, compounds 24 in SCHEME 3,	1,3,7,8 2,4-6,9-20
X A	PUCHKOV, V.A. et al., Transformation in the series of diazoamino compounds. II. Thermal decomposition of substituted an thraquinonylphenyl-1,3-triazenes, Zhurnal Obshchej Khimii, 1959, Vol.29, p.3058-64, (CAS RN:102884-40-2)	1,3,4,7,8 2,5,6,9-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A technical feature common to claims 1-20 resides in compounds having as a common partial chemical structure a nitrogenous heterocycle comprising rings bonded. However, compounds having the common partial chemical structure are known [see, for example, JP 2001-35664 A (Mitsui Chemicals, Inc.) 09 February, 2001 (09.02.01)].

Claims 1-20 are hence considered not to have a common technical feature exceeding the prior art. Consequently, claims 1-20 are not so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12322

<With Respect to Scope for Search>

Claims 1-20 involve an extremely large number of compounds. However, the compounds which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the compounds claimed.

On the other hand, a search was made through prior-art documents in view of the statements in the description. In part of the search, many compounds falling under the category of the claimed compounds were found. There also are many compounds which may fall under the category of the claimed compounds. It is virtually impossible to thoroughly investigate and show all the documents in which those compounds are shown.

Therefore, in this international search report, a search was made for the part supported by and disclosed in the description within the range of a reasonable burden.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/22, 215/04, 219/02, 239/26, 241/42,
251/24, 253/06, 401/04, 471/04, 487/04,
C09K11/06, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/22, 215/04, 219/02, 239/26, 241/42,
251/24, 253/06, 401/04, 471/04, 487/04,
C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-35664 A (三井化学株式会社) 2001.02.09, 文献全体、特に、請求項7、例示化合物A-28、32、53、81、92、114、B-15及びA-27、49、63、64、71-75、94、100、117参照 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 9-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2001-43978 A (三井化学株式会社) 2001.02.16, 文献全体、特に、請求項7、例示化合物A-49及びA-50、51、70、75、76参照 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 9, 10, 12-20 1-3, 6-8, 14-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.11.03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷尾 忍



4 P

9550

電話番号 03-3581-1101 内線 3491

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-6877 A (東レ株式会社) 2001.01.12, 文献全体、特に、請求項2、【0031】 - 【0035】 及び 【0037】 - 【0041】 の化合物、実施例3及び4参照 (ファミリーなし)	1, 3-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2002-235075 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.08.23, 文献全体、特に、【0024】 - 【0026】 の化合物、実施例1、4及び5参照 (ファミリーなし)	1-3, 6-8, 14-20 1-3, 6-8, 14-20
X Y	JP 2001-223082 A (東レ株式会社) 2001.08.17, 文献全体、特に、【0036】 及び 【0037】 の化合物、実施例2、4及び6参照 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 14-20 1, 3, 7, 8, 14-20
X Y	WO 02/088274 A1 (LG CHEM, LTD.) 2002.11.07, 文献全体、特に、実施例参照 (例えば、CAS RN: 474688-30-7, 474688-32-9, 474688-35-2, 474688-36-3参照) & EP 1294823 A1	1-4, 6, 8, 14-20 1-3, 6, 8, 14-20
X	WO 02/100977 A1 (三洋電機株式会社) 2002.12.19, 文献全体、特に、化合物1 - 27参照 & JP 2003-55652 A	1, 2, 6, 7, 14-20
X	US 5077142 A (RICOH COMPANY, LTD.) 1991.12.31, 文献全体、特に、CLAIM 5参照 (ファミリーなし)	1, 4, 14-20
X	US 6461747 B1 (FUJI PHOTO CO., LTD.) 2002.10.08, 文献全体、特に、第21 - 60欄参照 & JP 2001-335776 A & US 2003/091861 A1	1, 2, 6, 8, 14-20
X	JP 11-329732 A (凸版印刷株式会社) 1999.11.30, 文献全体、特に、請求項3、実施例2及び3参照 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8, 14-20
X	JP 10-152676 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.06.09, 文献全体、特に、【0029】 参照 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8, 14-20
X	EP 1061112 A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 2000.12.20, 文献全体、特に、化合物67参照 & WO 00/39247 A1 & US 2003/072966 A1 & JP 2001-52868 A	1, 2, 6, 14-20

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-265938 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.09.18, 文献全体、特に、表1参照 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 14-20
X	EP 1221434 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 2002.07.10, 文献全体、特に、化合物B-3、4、8、20及び34参照 & US 2003/087126 A1 & WO 02/14244 A1 & JP 2002-154993 A	1-4, 8, 14-20
X	JP 2001-110572 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.04.20, 文献全体、特に、実施例18、19及び21参照 (ファミリーなし)	1, 3, 8, 14-20
X	EP 1167488 A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 2002.01.02, 文献全体、特に、化合物EM6、27及び28参照 & US 6534199 B1 & WO 01/21729 A1	1-3, 8, 14-20
X	JP 11-111458 A (東洋インキ製造株式会社) 1999.04.23, 文献全体、特に、表1の化合物6、11、12及び26参照 (ファミリーなし)	1-5, 8, 14-20
X	EP 786926 A2 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 1997.07.30, 文献全体、特に、表1の化合物13-19参照 & US 5811834 A & JP 9-268283 A	1, 2, 6, 8, 14-20
EX EA	JP 2003-277743 A (出光興産株式会社) 2003.10.02, 文献全体、特に、【0012】-【0015】の化合物参照 (ファミリーなし)	1, 4-6, 14-20 2, 3, 7-13
PX PA	JP 2003-238534 A (出光興産株式会社) 2003.08.27, 文献全体、特に、【0030】の化合物参照 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 14-20 2, 4-6, 9-13
PX PA	JP 2003-229273 A (三井化学株式会社) 2003.08.15, 文献全体、特に、【0077】-【0080】、【0083】、【0246】、【0247】及び【0257】-【0262】の化合物参照 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8, 14-20 5, 7, 9-13
PX PA	JP 2003-128651 A (三井化学株式会社) 2003.05.08, 文献全体、特に、【0081】-【0195】の化合物参照 (ファミリーなし)	1-3, 7, 8, 14-20 4-6, 9-13
PX PA	JP 2003-109765 A (キャノン株式会社) 2003.04.11, 文献全体、特に、【0056】の化合物15及び18、【0060】の化合物39及び42参照 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 14-20 2, 4-6, 9-13
PX PA	JP 2003-109763 A (キャノン株式会社) 2003.04.11, 文献全体、特に、【0113】の化合物10参照 (ファミリーなし)	1, 3, 8, 14-20 2, 4-7, 9-13

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 4965302 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 1990.10.23, 文献全体、 特に、製造実施例及び実施例参照 & EP 335595 A2 & JP 1-247451 A & JP 1-247452 A	1, 2, 6, 8 3-5, 7, 9-20
X A	WO 00/78726 A1 (ELI LILLY AND COMPANY) 2000.12.28, 文献全 体、特に、実施例 193、195、201-209、294 参照 & GB 2351081 A	1, 4, 9-13 2, 3, 5-8, 14- 20
X A	HAN, Xiaochun et al., The isoxazole as a linchpin for molecu les that target folded DNA conformations: selective lateral lithiation and palladation, Tetrahedron Letters, 2002, Vol.4 3, No. 43, p.7673-7677, Scheme 1. の化合物 6-8 参照	1, 3, 7, 8 2, 4-6, 9-20
X A	AOYAMA, Yasuhiro et al., Crystal Engineering of Stacked Arom atic Columns. Three-Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assem bly of Hydrogen-Bonded Networks, Journal of the American Che mical Society, 1996, Vol.118, No.24, p.5562-5571, Scheme 1. の化合物 2 参照	1, 3, 4, 8 2, 5-7, 9-20
X A	DODGE, Jeffrey A. et al., Regioselective synthesis of substi tuted rubrenes, Journal of Organic Chemistry, 1990, Vol.55, No.13, p.4190-8, Table II. の化合物 4 7 参照	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8-20
X A	FORRESTER, Alexander R. et al., Iminyls. Part 4. Intramol ecular abstraction of benzylic hydrogen by diaryliminyls, Jo urnal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organi c and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), 1979, No.3, p.621-3 1, SCHEME 3 の化合物 2 4 参照	1, 3, 7, 8 2, 4-6, 9-20
X A	PUCHKOV, V. A. et al., Transformation in the series of diazo amino compounds. II. Thermal decomposition of substituted an thraquinonylphenyl-1,3-triazenes, Zhurnal Obshchej Khimii, 1 959, Vol.29, p.3058-64, (CAS RN:102884-40-2参照)	1, 3, 4, 7, 8 2, 5, 6, 9-20

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 - 20 記載の発明の共通する技術的特徴は、環が結合した含窒素複素環を共通する部分化学構造として有する化合物であるところ、前記共通の部分化学構造を有する化合物は公知である [例えば、JP 2001-35664 A (三井化学株式会社) 2001.02.09 参照]。してみると、請求の範囲 1 - 20 記載の発明は、先行技術を越えた共通の技術的特徴を有していないものと認められるから、請求の範囲 1 - 20 記載の発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<調査範囲について>

請求の範囲1-20は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分に過ぎない。

一方、本願明細書の記載に照らし、先行技術文献調査を試みたが、その調査の一部において、すでに、本願発明化合物に該当する化合物が多数発見され、他にも、本願発明化合物に該当する可能性のある化合物が多数存在しており、これらの化合物を記載する文献を全て精査の上、提示することは、實際上、不可能である。

よって、この国際調査報告では、明細書に裏付けられ、開示されている部分に関して合理的な負担の範囲内で調査を行った。